



Inês Isabel Fortuna Neves Fernandes da Cunha

Licenciada em Engenharia de Materiais

DESENVOLVIMENTO DE NANOFILMES À BASE DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO PARA APLICAÇÕES EM TRANSÍSTORES ELECTROCRÓMICOS

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Luís Miguel Nunes Pereira, Prof. Auxiliar, FCT-UNL
Co-orientadores: Elvira Maria Correia Fortunato, Prof. Doutora, FCT-UNL
Sónia Alexandra dos Santos Pereira, Engenheira, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Pedro Botelho Veiga
Arguente: Doutor César António Tonicha Laia



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro 2013

DESENVOLVIMENTO DE NANOFILMES À BASE DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO PARA APLICAÇÕES EM TRANSÍSTORES ELECTROCRÓMICOS

© Inês Isabel Fortuna Neves Fernandes da Cunha

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

É com enorme prazer e satisfação que termino esta importante fase da minha vida. Foi para mim um enorme privilégio ter-me integrado numa equipa criativa e prestigiada como a do CENIMAT/I3N e CEMOP, onde se procura incansavelmente ultrapassar barreiras e abrir novos horizontes no conhecimento científico em áreas inovadoras, desafiantes e bastante actuais.

Na tentativa de evitar injustas omissões, gostaria de agradecer a todos aqueles que de alguma forma apoiaram, participaram e colaboraram no período de realização do trabalho apresentado nesta dissertação, através de sugestões, incentivos e outras formas, tornando esta longa tarefa possível.

Em primeiro lugar, não posso deixar de agradecer ao Professor Rodrigo Martins e à Professora Elvira Fortunato pelo apoio e acesso às instalações e tecnologia presentes. O seu vasto conhecimento científico, competência e empenho permitem manter excelentes condições de trabalho, essenciais à realização de um trabalho desta natureza.

Tive o enorme privilégio e orgulho de me envolver num projecto altamente estimulante e desafiante com os meus orientadores, Professor Luís Pereira, Professora Elvira Fortunato e Engenheira Sónia Pereira, por quem tenho um enorme apreço, estima e gratidão. Obrigada por todas as experiências que proporcionaram ao longo destes meses, pela orientação, transmissão de conhecimentos, disponibilidade, aconselhamento, apoio e paciência infinita. Agradeço também a liberdade de acção durante este período, que foi decisiva para que este trabalho contribuísse para o meu desenvolvimento pessoal.

Gostaria também de expressar o meu reconhecimento a vários elementos do grupo de Microelectrónica e Optoelectrónica, por terem facilitado a minha integração no grupo de investigação, pela ajuda prestada no manuseamento dos diferentes equipamentos, obtenção e tratamento de dados, suporte técnico e teórico e pela amizade, simpatia e altruísmo: Alexandra Gonçalves, Rita Branquinho, Ana Pimentel, Joana Pinto, Pedro Barquinha, Daniela Gomes, Adriana Nogueira, Andreia Cardoso, Raquel Barros, Diana Gaspar, Lídia Santos, Sergey Filonovich, Iwona Wojcik, Pawel Wojcik, Mafalda Costa, Paulo Duarte, Guilherme Almeida, Tiago Mateus, António Vincente, Ana Rovisco, Jorge Martins, Rafael Santos e Bruno Catela. Entre tantas pessoas, peço desculpa aos que não mencionei.

Aos técnicos Carlos Alcobia e Ricardo Ferreira, a quem eu agradeço profundamente, pela sua preciosa ajuda em momentos críticos do trabalho. Certamente eles deviam ser adicionados à lista de super-heróis do Stan Lee!

Um especial agradecimento à Rubiane Borba, Jonas Deuermeier, Kasra Kardarian, Michele Pavan, Yong Geng, Ioannis Fragkos e Javier Contreras que me proporcionaram o conhecimento de outras culturas e o alargamento de horizontes. Provaram que, independente das suas raízes, a boa disposição é sempre evidente e contagiante.

A todos aqueles que asseguram o trabalho administrativo do Departamento de Ciências dos Materiais, CENIMAT/I3N e CEMOP por prestarem auxílio nas questões mais burocráticas.

Não poderia deixar de agradecer às minhas colegas de gabinete (*Open Space*), Vanessa Eugénio, Salomé Moço, Ana Catarina, Daniela Salgueiro, onde se respira também um espírito de grande companheirismo, solidariedade e amizade. Agradeço especialmente à Vanessa e à Salomé que me acompanharam ao longo deste trabalho, sendo elas muitas vezes o meu pilar nos momentos mais difíceis. Obrigada pela vossa amizade, companhia, partilha, ânimo e consolo.

Agradeço à Raquel Barras, Filipe Silvestre e João Simões pela ajuda e boa companhia que proporcionaram no início da tese, no âmbito do Programa de Introdução à Investigação Científica (em Engenharia de Materiais e Engenharia de Micro e Nanotecnologias).

Aos meus colegas e amigos de Engenharia de Materiais e de Micro e Nanotecnologias que me acompanharam ao longo destes cinco anos de formação em Engenharia de Materiais. Agradeço-vos os bons momentos, a amizade e o espírito de grande companheirismo.

Aos meus amigos mais chegados e verdadeiros companheiros de armas que são tudo para mim e que estão sempre presentes na minha vida, mesmo quando a distância aparenta ser um impedimento: Carolina, Fábio, Macaco, Bruno, André e Flávia.

Ao Marcelo por todo o seu carinho, amor e apoio que foram essenciais nesta caminhada.

À minha mãe, aos meus manos Raquel e Tiago e à minha avó pelo apoio constante, motivação e compreensão ilimitada, principalmente nesta fase final. Espero que um dia os possa recompensar! Dedico este trabalho ao meu avô e ao meu pai, em memória dos bons momentos que passámos juntos e dos quais sinto muita falta.

A todos o meu muito obrigada!

RESUMO

Numa sociedade em desenvolvimento existe uma forte interacção entre a comunidade científica, que se preocupa com o desenvolvimento de novos materiais com propriedades e arquitecturas inovadoras, e a sociedade actual, caracterizada por uma forte consciência ambiental e económica. Na intersecção destas duas realidades, enquadram-se os materiais electrocrómicos (EC), de onde se destaca o óxido de tungsténio (VI) (WO_3) que é considerado o material EC inorgânico mais estudado e implementado ao nível de aplicações na área dos EC, seja em mostradores planos, espelhos retrovisores de reflexão controlável e janelas inteligentes, e, por estas mesmas razões, o material de interesse neste trabalho.

No sentido de melhorar a cinética de coloração/ descoloração do WO_3 foi alvo de estudo o efeito da pré-litiação do WO_3 através da adição de electrólitos inorgânicos à base de lítio, como o tetrafluoreto de alumínio de lítio (LiAlF_4) e o óxido de lítio (Li_2O).

Esta dissertação resume o trabalho de investigação científica efectuado que abordou o estudo e optimização das condições de processamento de filmes finos de WO_3 pré-litiados obtidos através de técnicas de deposição física de vapores, e sua posterior integração como camada semicondutora em transístores de filme fino electrocrómicos (ECTFTs) com um comportamento tipo n, de modo a se desenvolver um dispositivo com dupla funcionalidade simultânea (modulação óptica e eléctrica). Nestes dispositivos, o IZO funciona como eléctrodos de porta, fonte e dreno e a camada dieléctrica baseia-se num electrólito polimérico sólido com iões de lítio incorporados.

O ECTFT constituído por WO_3 apresenta uma baixa tensão de funcionamento (cerca de -0,8 V), bem como uma modulação de transmitância de 30% e alteração da condutividade superior a 3 ordens de grandeza. Deste modo, foi conseguido um dispositivo que pode funcionar como interruptor num circuito eléctrico mudando a sua coloração simultaneamente. No entanto, a utilização de WO_3 pré-litiado com LiAlF_4 como camada semicondutora em ECTFTs não se mostrou vantajosa na performance do dispositivo produzido, o qual não apresentou efeito de campo.

Palavras-chave: óxido de tungsténio (VI); electrocromismo; electrólitos inorgânicos; deposição física de vapores; filmes finos; transístores de filme fino.

ABSTRACT

In a developing society there is a strong interaction between the scientific community, concerned with the development of new materials with innovative properties and architectures, and modern society, characterized by a strong environmental and economic awareness. At the intersection of these two realities fit the electrochromic materials (EC), where tungsten oxide (VI) (WO_3) stands out, as it is considered the most studied and implemented inorganic EC material at the level of applications in the area of EC, as in flat displays, reflective controllable mirrors and smart windows, and for those same reasons, the material of interest in this work.

In order to improve the kinetics of the bleached / dark states of WO_3 the effect of pre-lithiation of WO_3 was subjected to study by adding inorganic electrolyte lithium base such as lithium aluminum tetrafluoride (LiAlF_4) and lithium oxide (Li_2O).

This dissertation summarizes the work of scientific research conducted that addressed the study and optimization of the processing conditions of pre-lithiated WO_3 thin films obtained through physical vapor deposition techniques and subsequent integration as a semiconductor layer in electrochromic thin film transistors (ECTFTs) with an n-type behavior, to be able to develop a device with dual simultaneous functionality (optical and electrical modulation). In these devices, IZO functions as gate, source and drain electrodes and the dielectric layer is based on a solid polymeric electrolyte with lithium ions incorporated.

The ECTFT composed of WO_3 presents a low operating voltage (approximately -0,8 V) as well as a modulation transmittance of 30% and changes in conductivity over 3 orders of magnitude. Thus was obtained a device that can operate as an electric circuit switch while changing its color simultaneously. However, the use of pre-lithiated WO_3 with LiAlF_4 as a semiconductor layer in ECTFTs didn't prove to be advantageous in the performance of the device produced, as it did not present a field effect.

Keywords: tungsten oxide (VI); electrochromism; inorganic electrolytes; physical vapor deposition; thin films, thin film transistors.

LISTA DE ACRÓNIMOS

a-WO₃ – WO₃ amorfo
CEMOP/UNINOVA – Centro de Excelência de Optoelectrónica e Microelectrónica de Processos
CENIMAT/I3N – Centro de Investigação de Materiais/ Instituto de Nanoestruturas, Nanomodelação e Nanofabricação
cm – Centímetro
cte – Constante
CVD – Deposição química de vapores (em inglês, *chemical vapor deposition*)
c-WO₃ – WO₃ cristalino
DC – Corrente contínua
DRX – Difracção de raios-X
EC – Electrocrómico
ECTFT – Transístor de filme fino electrocrómico (em inglês, *electrochromic thin film transistor*)
EDS – Espectroscopia de energia dispersiva (em inglês, *energy dispersive spectroscopy*)
EE – Elipsometria espectral
ETR – Evaporação térmica resistiva
FTO – Dióxido de estanho dopado com flúor (em inglês, *fluor tin oxide*)
ICDD – *International Centre for Diffraction Data*
ITO – Óxido de índio dopado com estanho (em inglês, *indium tin oxide*)
IZO – Óxido de índio dopado com zinco (em inglês, *indium zinc oxide*)
LCD – *Liquid crystal display*
MEA – Material electrocrómico anódico
MEC – Material electrocrómico catódico
min – Minuto
M_xWO₃ – Bronze de tungsténio (onde M = H, Li, Na, ... com x ≤ 1)
NIR – Infravermelho-próximo (em inglês, *near-infrared*)
nm – Nanómetro
OLED – Díodo orgânico emissor de luz (em inglês, *organic light emitter diode*)
PC – Propileno-carbonato
PET – Politereftalato de etileno
pm – Picómetro
PM – *Plasmaterials*
PMMA – Polimetilmetacrilato
PVD - Deposição física de vapores (em inglês, *physical vapor deposition*)
RF – Rádio-frequência
rpm – Rotações por minuto
RT – Temperatura ambiente (em inglês, *room temperature*)
s – Segundo
sccm – *Standard centimeter cubic per minute*
SCE – Electrodo saturado de calomelano (em inglês, *saturated calomel electrode*)
SCM – *Super Conductor Materials*
TCO – Óxido conductor transparente (em inglês, *transparent conductive oxide*)
TFT – Transístor de filme fino (em inglês, *thin film transistor*)
u.a. – Unidades arbitrárias
UV – Ultra-violeta
VIS – Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

%Ar – Percentagem de árgon
%O₂ – Percentagem de oxigénio
 Δ – Ângulo elipsométrico
 ΔOD – Densidade óptica (em inglês, *optical density*)
 ΔT – Variação da transmitância
A – Intensidade da transição no oscilador de Lorentz
Ag – Prata
AgCl – Cloreto de prata
Al – Alumínio
Ar – Árgon
at% – Percentagem atómica
B – Largura a meia altura
C – Parâmetro de dispersão no oscilador de Lorentz
CE – Eficiência de coloração (em inglês, *coloration efficiency*)
C_i – Capacidade por unidade de área do dieléctrico
d – Espessura do dieléctrico
D – Tamanho médio de cristalite
d_{as} – Distância entre o alvo e o substrato
d_{hkl} – Espaçamento entre planos atómicos
e⁻ – Electrão
E – Energia
E₀ – Energia de transição
E_g – Hiato óptico
E_{ip} – Componente paralela do campo eléctrico de uma onda linearmente polarizada
E_{is} – Componente perpendicular do campo eléctrico de uma onda linearmente polarizada
E_{rp} – Componente paralela do campo eléctrico de uma onda elipticamente polarizada
E_{rs} – Componente perpendicular do campo eléctrico de uma onda elipticamente polarizada
F – Flúor
h – Constante de Planck
H₂ – Hidrogénio
H₂SO₄ – Ácido sulfúrico
I_{DS} – Corrente entre o dreno e a fonte
I_{off} – Corrente no estado desligado
I_{on} – Corrente no estado ligado
k – Coeficiente de extinção
L – Comprimento do canal
Li – Lítio
Li₂O – Óxido de lítio
LiAlF₄ – Tetrafluoreto de alumínio de lítio
LiClO₄ – Perclorato de lítio
LiNbO₃ – Niobato de lítio
M⁺ – Catião monovalente
Mo – Molibdénio
n – Índice de refração
NiO – Óxido de níquel

O_2 – Oxigénio
 O_3 – Ozono
 P_{H_2} – Pressão de hidrogénio
 P_{O_2} – Pressão de oxigénio
 Pt – Platina
 Q – Densidade de carga intercalada
 q – Quantidade de carga intercalada
 r_p – Coeficiente de reflexão para a luz polarizada perpendicularmente ao plano de incidência
 r_s – Coeficiente de reflexão para a luz polarizada paralelamente ao plano de incidência
 Ta – Tântalo
 T_a – Temperatura de recozimento
 T_{ad} – Transmitância após deposição
 T_{ar} – Transmitância após recozimento
 t_c – Tempo de coloração
 T_c – Transmitância no estado colorido
 t_d – Tempo de descoloração
 T_d – Transmitância no estado descolorido
 t_{dep} – Tempo de deposição
 TL – Tauc-Lorentz
 T_s – Temperatura do substrato
 V_2O_5 – Pentóxido de vanádio
 V_{DS} – Tensão entre o dreno e a fonte
 V_{GS} – Tensão entre a porta e a fonte
 V_T – Tensão limiar de funcionamento
 W – Largura do canal
 W – Tungsténio
 WO_3 – Óxido de tungsténio (VI)
 $wt\%$ - Percentagem em peso
 x – Coeficiente de intercalação
 α – Coeficiente de absorção
 β – Parâmetro dependente do tipo de transição óptica
 ϵ_1 – Parte real da função dieléctrica do modelo de Tauc-Lorentz
 ϵ_2 – Parte imaginária da função dieléctrica do modelo de Tauc-Lorentz
 ϵ^∞ – Permittividade de alta energia
 θ – Ângulo de Bragg
 λ – Comprimento de onda
 σ – Condutividade eléctrica
 χ^2 – Função de erro
 ψ – Ângulo elipsométrico
 ω – Frequência angular

ÍNDICE DE MATÉRIAS

AGRADECIMENTOS.....	I
RESUMO.....	III
ABSTRACT.....	V
LISTA DE ACRÓNIMOS.....	VII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	IX
ÍNDICE DE MATÉRIAS	XI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XVII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Estado da arte.....	1
1.2. Objectivos.....	2
2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	3
2.1. Electrochromismo	3
2.2. Materiais electrocrómicos.....	4
2.3. Propriedades do óxido de tungsténio	5
2.4. Design e princípio de funcionamento dos dispositivos electrocrómicos	8
2.5. Características dos materiais e dispositivos electrocrómicos	9
2.6. Aplicações tecnológicas dos dispositivos electrocrómicos.....	10
2.7. Incorporação de materiais electrocrómicos em ECTFTs	11
2.7.1. Introdução aos transístores de filme fino: definição e constituição.....	11
2.7.2. Modos de funcionamento e curvas caracterísiticas dos transístores de filme fino	12
2.8. Tecnologia de produção de filmes finos electrocrómicos	13
2.8.1. Evaporação térmica resistiva	13
2.8.2. Pulverização catódica de rádio-frequência assistida por magnetron	14
3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL: PROCESSO DE FABRICO E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	16
3.1. Preparação dos substratos.....	16
3.1.1. Limpeza dos substratos	16
3.1.2. Tratamentos superficiais.....	16
3.2. Deposição de nanofilmes à base de WO ₃	16
3.2.1. Evaporação térmica resistiva	17
3.2.2. Pulverização catódica de rádio-frequência assistida por magnetron	18
3.3. Caracterização dos nanofilmes produzidos.....	20
3.3.1. Perfilometria	20
3.3.2. Espectroscopia elipsométrica	21
3.3.3. Difrakção de raios-X	23
3.3.4. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X	24
3.3.5. Caracterização electroquímica e electro-óptica	25

3.4. Incorporação de nanofilmes à base de WO₃ em ECTFTs e sua caracterização.....	28
3.4.1. Fotolitografia.....	28
3.4.2. Caracterização eléctrica dos ECTFTs desenvolvidos	32
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	33
4.1. Efeito do tratamento superficial pré-processamento	33
4.2. Propriedades dos filmes de WO₃.....	33
4.2.1. Influência dos parâmetros de processamento na espessura e razão de crescimento dos filmes finos	33
4.2.2. Caracterização óptica e estrutural.....	34
4.2.3. Caracterização estrutural	36
4.2.4. Caracterização electroquímica e electro-óptica	38
4.3. Propriedades dos filmes de WO₃ pré-litiados	48
4.3.1. Influência dos parâmetros de processamento na espessura e razão de crescimento dos filmes finos	48
4.3.2. Caracterização estrutural.....	49
4.3.3. Caracterização composicional	51
4.3.4. Caracterização electroquímica e electro-óptica	52
4.4. Caracterização eléctrica dos ECTFTs produzidos.....	61
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	63
5.1. Conclusões finais.....	63
5.2. Perspectivas futuras	64
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
ANEXOS	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Alteração visível das propriedades ópticas de um dispositivo EC [20].	3
Figura 2.2. Elementos da tabela periódica, associados a metais de transição, cujos óxidos apresentam comportamento EC. Adaptado de [23]	4
Figura 2.3. Célula unitária da estrutura perovskite com defeito, onde C denota a lacuna. Adaptado de [25]	6
Figura 2.4. Efeito da pressão de gás (P_{N_2} ou P_{O_2}) e das temperaturas T_s e T_a na densidade relativa de filmes de WO_3 obtidos por evaporação térmica em alto vácuo. Adaptado de [25].	7
Figura 2.5. Influência das condições de deposição em filmes de WO_3 depositados por evaporação térmica: a) índice de refração espectral (n) e coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda (λ); b) índice de refração (n) para filmes de WO_3 depositados à temperatura ambiente (RT) (linha contínua) e a 150°C (linha tracejada); c) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função da energia com a extrapolação linear para cálculo do hiato óptico (linha tracejada); d) hiato óptico (E_g) em função da temperatura de substrato (T_s). Adaptado de [25].	8
Figura 2.6. Design e princípio de funcionamento de um dispositivo EC convencional. Adaptado de [13]	8
Figura 2.7. Exemplos de aplicação dos dispositivos EC: a) protótipo de uma janela inteligente com quatro painéis 30 x 30 cm ² [3]; b) visores EC de capacetes para motociclos no estado colorido (à esquerda) e descolorido (à direita) desenvolvidos pela empresa <i>ChromoGenics</i> [3]; c) dispositivo de informação <i>Paper Display</i> desenvolvido pela empresa <i>Acreo</i> [37]; d) livro electrónico (<i>E-book</i>) da empresa <i>Ntera NanoChromics™ Technology</i> [38]; e) espelho retrovisor anti-reflexo desenvolvido pela empresa <i>Gentex®</i> [39]; f) janelas inteligentes desenvolvidas pela empresa <i>Gentex®</i> para aplicações aeroespaciais no <i>Boeing 787 Dreamliner</i> [40].	10
Figura 2.8. Representação em secção transversal de um MOSFET (à esquerda) e de um TFT (à direita). W – largura do canal, L – comprimento do canal, d – espessura do dielétrico. (adaptado de [51] e [52])	12
Figura 2.9. Esquema representativo das configurações convencionais dos TFTs.	12
Figura 2.10. Curvas características de um TFT: curvas de transferência (à esquerda) e de saída (à direita). V_T – tensão limiar de funcionamento, I_{on}/I_{off} – Razão da corrente no estado ligado/ desligado. Adaptado de [53].	13
Figura 2.11. Esquema de um sistema de ETR. Adaptado de [56]	14
Figura 2.12. Esquema de um sistema de pulverização catódica de RF assistido por magnetirão. Adaptado de [59].	14
Figura 3.1. Comparação visual entre o vidro e o ITO (comercial).	16
Figura 3.2. Materiais de partida para a produção de filmes finos: WO_3 e $LiAlF_4$.	17
Figura 3.3. Sistema de ETR localizado na câmara limpa do CEMOP/UNINOVA, onde se observa pelo visor da câmara de deposição o cadinho incandescente que contém o material a evaporar.	18
Figura 3.4. Sistema de deposição por pulverização catódica existente no CEMOP/UNINOVA, onde se observa pelo visor da câmara de deposição o magnetirão plano circular e o plasma.	19
Figura 3.5. Perfilómetro <i>Ambios XP-Plus 200 Stylus</i> existente no CENIMAT/I3N.	21
Figura 3.6. a) Elipsómetro espectroscópico de modulação de fase <i>Horiba Jobin Yvon UVISEL</i> existente no CENIMAT/I3N [63]. b) Esquema dos componentes existentes num elipsómetro espectroscópico de modulação de fase (adaptado de [64]) e do comportamento assumido pelo feixe de luz desde a sua geração até à sua detecção (adaptado de [65]).	22
Figura 3.7. Esquema do modelo de camadas utilizado para simular a estrutura de uma amostra constituída por WO_3 sobre vidro.	23
Figura 3.8. a) Representação esquemática do princípio de funcionamento do DRX (lei de Bragg) (adaptado de [68]); b) Difractogramas típicos de materiais cristalinos e amorfos (adaptado de [69]).	24
Figura 3.9. Equipamento de difracção de raios-X <i>X'Pert PRO</i> da <i>PANalytical</i> , situado no CENIMAT/I3N [70].	24

Figura 3.10. Equipamento Carl Zeiss AURIGA Crossbeam SEM-FIB [73].	25
Figura 3.11. Montagem experimental para a realização das medidas electroquímicas e electro-ópticas.	26
Figura 3.12. Montagem feita para a célula electroquímica que consiste numa cuvette com 1 cm de caminho óptico, onde se insere o electrólito, o contra-eléctrodo e os eléctrodos de referência e de trabalho.	26
Figura 3.13. a) Exemplo de um voltamograma cíclico obtido a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s para um filme de WO_3 com 250 nm de espessura numa solução electrolítica de $\text{LiClO}_4\text{:PC}$ (adaptado de [19]); b) Exemplo de uma curva de cronocoulometria obtida para filmes de WO_3 a um potencial de ± 1 V (vs. eléctrodo saturado de calomelano, em inglês, <i>saturated calomel electrode</i> – SCE) (adaptado de [77]).	27
Figura 3.14. a) Exemplos de espectros de transmitância obtidos para nanofilmes à base de WO_3 nos estados colorido e descolorido a -3 V e 3 V, respectivamente; b) Exemplo de uma curva de crono-espectroscopia de transmissão obtida durante a coloração/ descoloração de nanofilmes à base de WO_3 , para um comprimento de onda de 700 nm, sob um potencial de ± 3 V, durante 30 segundos. t_c e t_d denotam, respectivamente, o tempo de coloração e descoloração. Adaptado de [78].	28
Figura 3.15. a) <i>Spinner</i> e b) alinhador de máscaras <i>Karl Suss MA6</i> localizados na zona amarela da câmara limpa do CEMOP/UNINOVA.	29
Figura 3.16. Esquema ilustrativo do processo de fotolitografia convencional e por <i>lift-off</i> .	29
Figura 3.17. Máscaras de 2,5 cm x 2,5 cm utilizadas na padronização das diferentes camadas dos ECTFTs desenvolvido: contactos de porta, fonte e dreno (à esquerda) e semicondutora (à direita).	30
Figura 3.18. Sistema de deposição por pulverização catódica utilizado para deposição do IZO, existente na câmara limpa do CEMOP/UNINOVA.	30
Figura 3.19. Exemplo ilustrativo da configuração adoptada para os dispositivos produzidos: ECTFTs laterais (à esquerda) e verticais (à direita). G – porta (gate), D – dreno, S – fonte (source).	31
Figura 3.20. Equipamentos utilizados para caracterização eléctrica dos dispositivos desenvolvidos: a) <i>Keithley 4200-SCS</i> [80] e b) <i>Janis ST 500</i> [81].	32
Figura 4.1. Variação dos parâmetros A e C em função da espessura, para filmes de WO_3 obtidos por ETR (a) e pulverização catódica (b) .	35
Figura 4.2. Variação dos parâmetros A e C com a temperatura de recozimento.	36
Figura 4.3. Evolução da estrutura cristalina dos filmes de WO_3 , depositados à temperatura ambiente por a) ETR e b) pulverização catódica, em função da temperatura de recozimento e respectivos difractogramas para $T_a = 400$ °C e 500 °C.	37
Figura 4.4. a) Variação da transmitância (após deposição e nos estados colorido e descolorido) e da densidade óptica, para um comprimento de onda de 550 nm, em função da espessura dos filmes de WO_3 obtidos por ETR. b) Variação temporal da transmitância (550 nm) dos filmes de WO_3 obtidos por ETR.	38
Figura 4.5. Evolução temporal da carga quando aplicado um ciclo de tensão de ± 1 V (vs. Ag/AgCl) para coloração/ descoloração dos filmes de WO_3 obtidos por ETR.	39
Figura 4.6. Voltamogramas dos filmes de WO_3 processados por ETR obtidos após cinco ciclos, utilizando como electrólito uma solução de 0,5 M $\text{LiClO}_4\text{:PC}$, como contra-eléctrodo um fio de platina e como eléctrodo de referência um microeléctrodo de Ag/AgCl. Área de contacto com o electrólito: 1,44 cm ² ; velocidade de varrimento: 20 mV/s; direcção inicial de varrimento: catódico.	40
Figura 4.7. Variação da transmitância (após deposição e nos estados colorido e descolorido) e da densidade óptica, para um comprimento de onda de 550 nm, em função da espessura dos filmes processados por pulverização catódica mantendo uma distância entre o alvo e o substrato de 15 cm (a) e 10 cm (b) .	41
Figura 4.8. a) Variação temporal da transmitância (550 nm) dos filmes de WO_3 obtidos por pulverização catódica. b) Evolução temporal da carga quando aplicado um ciclo de tensão de ± 1 V (vs. Ag/AgCl) para coloração/ descoloração dos filmes de WO_3 obtidos por pulverização catódica.	41
Figura 4.9. Voltamogramas dos filmes de WO_3 processados por pulverização catódica obtidos após cinco ciclos, utilizando como electrólito uma solução de 0,5 M $\text{LiClO}_4\text{:PC}$, como contra-eléctrodo um	

fio de platina e como eléctrodo de referência um microeléctrodo de Ag/AgCl. Área de contacto com o electrólito: $1,44 \text{ cm}^2$; velocidade de varrimento: 20 mV/s ; direcção inicial de varrimento: catódico.....42

Figura 4.10. a) Variação da transmitância (após recozimento e nos estados colorido e descolorido) e da densidade óptica, para um comprimento de onda de 550 nm , em função da temperatura de recozimento. **b)** Variação temporal da transmitância (550 nm) dos filmes de WO_3 obtidos por pulverização catódica e posteriormente recozidos a diferentes temperaturas.43

Figura 4.11. Evolução temporal da carga quando aplicado um ciclo de tensão de $\pm 1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) para coloração/ descoloração dos filmes recozidos a várias temperaturas ($100, 200, 300, 400$ e 500°C).44

Figura 4.12. Voltamogramas dos filmes de WO_3 processados por pulverização catódica e posteriormente recozidos a diferentes temperaturas após cinco ciclos, utilizando como electrólito uma solução de $0,5 \text{ M LiClO}_4\text{:PC}$, como contra-eléctrodo um fio de platina e como eléctrodo de referência um microeléctrodo de Ag/AgCl. Área de contacto com o electrólito: $1,44 \text{ cm}^2$; velocidade de varrimento: 20 mV/s ; direcção inicial de varrimento: catódico.45

Figura 4.13. a) Variação da transmitância (após deposição e nos estados colorido e descolorido) e da densidade óptica, para um comprimento de onda de 550 nm , em função da temperatura de recozimento da camada recozida. **b)** Variação temporal da transmitância (550 nm) dos filmes de WO_3 com dupla camada amorfa/ recozida processados por pulverização catódica.45

Figura 4.14. Evolução temporal da carga quando aplicado um ciclo de tensão de $\pm 1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) para coloração/ descoloração dos filmes com dupla camada amorfa/ recozida ($100, 200, 300, 400$ e 500°C).46

Figura 4.15. Voltamogramas dos filmes de WO_3 com dupla camada amorfa/ recozida processados por pulverização catódica após cinco ciclos, utilizando como electrólito uma solução de $0,5 \text{ M LiClO}_4\text{:PC}$, como contra-eléctrodo um fio de platina e como eléctrodo de referência um microeléctrodo de Ag/AgCl. Área de contacto com o electrólito: $1,44 \text{ cm}^2$; velocidade de varrimento: 20 mV/s ; direcção inicial de varrimento: catódico.47

Figura 4.16. Variação temporal da transmitância durante 50 ciclos consecutivos de coloração e descoloração: **a)** AA4; **b)** CA3; **c)** CA11_AC500.48

Figura 4.17. Evolução da estrutura cristalina dos filmes de WO_3 pré-litiados com LiAlF_4 , depositados à temperatura ambiente por **a)** ETR e **b)** pulverização catódica, em função da temperatura de recozimento e respectivos difractogramas para $T_a = 400^\circ\text{C}$ e 500°C50

Figura 4.18. Evolução da estrutura cristalina do filme de WO_3 pré-litiado com Li_2O , depositado à temperatura ambiente por pulverização catódica, em função da temperatura de recozimento e respectivos difractogramas para $T_a = 400^\circ\text{C}$ e 500°C51

Figura 4.19. Percentagem atómica (at%) relativa dos elementos de interesse presentes nos filmes de WO_3 pré-litiados.52

Figura 4.20. Espectros de transmitância dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por ETR após deposição e nos estados colorido e descolorido: **a)** AB1; **b)** AB2; **c)** AB3; **d)** AB4.53

Figura 4.21. a) Variação da transmitância (após deposição e nos estados colorido e descolorido) e da densidade óptica, para um comprimento de onda de 550 nm , em função da espessura dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por ETR e comparação com a densidade óptica dos filmes de WO_3 processados pela mesma técnica. **b)** Variação temporal da transmitância (550 nm) dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por ETR.54

Figura 4.22. Evolução temporal da carga quando aplicado um ciclo de tensão de $\pm 1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) para coloração/ descoloração dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por ETR.54

Figura 4.23. Comparação dos voltamogramas dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ com os filmes de WO_3 , com espessura aproximada, processados por ETR obtidos após cinco ciclos, utilizando como electrólito uma solução de $0,5 \text{ M LiClO}_4\text{:PC}$, como contra-eléctrodo um fio de platina e como eléctrodo de referência um microeléctrodo de Ag/AgCl. Área de contacto com o electrólito: $1,44 \text{ cm}^2$; velocidade de varrimento: 20 mV/s ; direcção inicial de varrimento: catódico.55

Figura 4.24. Espectros de transmitância dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por pulverização catódica após deposição e nos estados colorido e descolorido: **a)** CB1; **b)** CB2.56

Figura 4.25. a) Variação da transmitância após deposição e nos estados colorido e descolorido e da densidade óptica, para um comprimento de onda de 550 nm , em função da espessura dos filmes de

WO ₃ + LiAlF ₄ obtidos por pulverização catódica. b) Variação temporal da transmitância (550 nm) dos filmes de WO ₃ + LiAlF ₄ obtidos por pulverização catódica.	56
Figura 4.26. Evolução temporal da carga quando aplicado um ciclo de tensão de ±1 V (vs. Ag/AgCl) para coloração/ descoloração dos filmes de WO ₃ + LiAlF ₄ obtidos por pulverização catódica.	57
Figura 4.27. Comparação dos voltamogramas dos filmes de WO ₃ + LiAlF ₄ com os filmes de WO ₃ , com espessura aproximada, processados por pulverização catódica obtidos após cinco ciclos, utilizando como electrólito uma solução de 0,5 M LiClO ₄ :PC, como contra-eléctrodo um fio de platina e como eléctrodo de referência um microeléctrodo de Ag/AgCl. Área de contacto com o electrólito: 1,44 cm ² ; velocidade de varrimento: 20 mV/s; direcção inicial de varrimento: catódico.	58
Figura 4.28. Espectros de transmitância dos filmes de WO ₃ + Li ₂ O obtidos por pulverização catódica após deposição e nos estados colorido e descolorido: a) CE1; b) CE2.....	58
Figura 4.29. a) Variação da transmitância após deposição e nos estados colorido e descolorido e da densidade óptica, para um comprimento de onda de 550 nm, em função da espessura dos filmes de WO ₃ + Li ₂ O obtidos por pulverização catódica e comparação com a densidade óptica dos filmes de WO ₃ processados pela mesma técnica. b) Variação temporal da transmitância (550 nm) dos filmes de WO ₃ + Li ₂ O obtidos por pulverização catódica.....	59
Figura 4.30. Evolução temporal da carga quando aplicado um ciclo de tensão de ±1 V (vs. Ag/AgCl) para coloração/ descoloração dos filmes de WO ₃ + Li ₂ O obtidos por pulverização catódica.....	59
Figura 4.31. Comparação dos voltamogramas dos filmes de WO ₃ + Li ₂ O com os filmes de WO ₃ , com espessura aproximada, processados por pulverização catódica obtidos após cinco ciclos, utilizando como electrólito uma solução de 0,5 M LiClO ₄ :PC, como contra-eléctrodo um fio de platina e como eléctrodo de referência um microeléctrodo de Ag/AgCl. Área de contacto com o electrólito: 1,44 cm ² ; velocidade de varrimento: 20 mV/s; direcção inicial de varrimento: catódico.....	60
Figura 4.32. Variação temporal da transmitância durante 50 ciclos consecutivos de coloração e descoloração: a) AB4; b) CB2; c) CE2.	61
Figura 4.33. Curvas de transferência do ECTFT produzido com WO ₃	62

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Exemplos de alguns óxidos de metais de transição com propriedades electrocrómicas. Adaptado de [24].	5
Tabela 3.1. Nomenclatura atribuída às amostras.	17
Tabela 3.2. Condições de deposição utilizadas para a obtenção de nanofilmes à base de WO_3 por ETR.	18
Tabela 3.3. Condições de deposição utilizadas para obtenção de nanofilmes de WO_3 por pulverização catódica.	19
Tabela 3.4. Nomenclatura atribuída às amostras sujeitas a recozimento a temperaturas distintas e após a adição de uma monocamada de WO_3 amorfa, para obtenção de dupla camada amorfa/recozida.	20
Tabela 3.5. Condições de deposição utilizadas para a obtenção de nanofilmes de $\text{WO}_3 + \text{Li}_2\text{O}$ e $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ por pulverização catódica.	20
Tabela 3.6. Condições de deposição do IZO por pulverização catódica de RF assistida por magnetron.	30
Tabela 3.7. Condições de deposição utilizadas para a obtenção de nanofilmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ por pulverização catódica.	31
Tabela 3.8. Condições de deposição utilizadas para a obtenção de nanofilmes de WO_3 por pulverização catódica.	31
Tabela 4.1. Espessura e razão de crescimento dos nanofilmes de WO_3 obtidos por diferentes técnicas PVD.	34
Tabela 4.2. Parâmetros obtidos por modelação dos resultados de EE pela dispersão de TL para filmes de WO_3 depositados por diferentes técnicas PVD.	34
Tabela 4.3. Parâmetros obtidos por modelação dos resultados de EE pela dispersão de TL para filmes de WO_3 depositados por pulverização catódica e posteriormente recozidos a diferentes temperaturas.	35
Tabela 4.4. Resumo das propriedades electrocrómicas dos filmes de WO_3 obtidos por ETR.	40
Tabela 4.5. Resumo das propriedades electrocrómicas dos filmes de WO_3 obtidos por pulverização catódica.	42
Tabela 4.6. Resumo das propriedades electrocrómicas dos filmes de WO_3 obtidos por pulverização catódica e posteriormente sujeitos a tratamento térmico a diferentes temperaturas.	44
Tabela 4.7. Resumo das propriedades electrocrómicas dos filmes de WO_3 com dupla camada amorfa/recozida obtidos por pulverização catódica.	46
Tabela 4.8. Estimativa do tempo de vida dos filmes de WO_3 obtidos por diferentes técnicas PVD.	48
Tabela 4.9. Espessura e razão de crescimento dos nanofilmes de WO_3 pré-litiados obtidos por diferentes técnicas PVD.	49
Tabela 4.10. Resumo das propriedades electrocrómicas dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por ETR.	55
Tabela 4.11. Resumo das propriedades electrocrómicas dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por pulverização catódica.	57
Tabela 4.12. Resumo das propriedades electrocrómicas dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{Li}_2\text{O}$ obtidos por pulverização catódica.	60
Tabela 4.13. Estimativa do tempo de vida dos filmes de WO_3 obtidos por diferentes técnicas PVD.	61
Tabela 4.14. Parâmetros eléctricos obtidos das curvas de transferência variando o tempo de varrimento para o ECTFT de WO_3 .	62

1. INTRODUÇÃO

1.1. Estado da arte

Numa sociedade em desenvolvimento existe uma forte interacção entre a comunidade científica, que se preocupa com o desenvolvimento de novos materiais com propriedades e arquitecturas inovadoras, e a sociedade actual, caracterizada por uma forte consciência ambiental e económica. Na junção destas duas realidades, enquadram-se, por exemplo, as células solares, os díodos orgânicos emissores de luz (em inglês, *organic light emitting diodes* – OLEDs), as baterias poliméricas e os materiais electrocrómicos (EC), que são consideradas tecnologias verdes [1]. Relativamente ao último tópico, alvo de estudo neste trabalho, os materiais EC possuem características que os tornam aptos para a sua aplicação num vasto leque de dispositivos, sendo importante destacar a possibilidade de preparação na forma de filmes finos sobre substratos que podem ser rígidos (normalmente de vidro) ou, mais recentemente, flexíveis (normalmente à base de filmes de poliéster ou papel), o que permite a construção de dispositivos pequenos e de design diversificado [1]-[4].

O interesse por parte da comunidade científica nestes materiais teve como ponto de partida a descoberta do electrocromismo no óxido de tungsténio (VI) (WO_3) [5][6], sendo este interesse crescente e direccionado para a optimização das suas propriedades electrocrómicas (desde o tempo de resposta, a densidade óptica (em inglês, *optical density* - ΔOD), a eficiência de coloração (em inglês, *coloration efficiency* - CE) e a estabilidade cíclica), as aplicações tecnológicas dos materiais EC e o desenvolvimento de dispositivos onde estes materiais possam ser incorporados, como é o caso dos mostradores planos, dos espelhos retrovisores de reflexão controlável e das janelas inteligentes [7][8]. As aplicações dos materiais EC decerto não se esgotam nesta temática, dado que estas tenderão a acompanhar e contribuir para as múltiplas transformações e evoluções que conduzirão à sociedade futura [1][3].

As várias publicações feitas no âmbito do electrocromismo e dos materiais e dispositivos EC inspiram-se essencialmente nas publicações feitas por autores de grande renome na área em estudo, entre eles, Granqvist [9] e Mortimer [10][11], que fornecem informações bastante relevantes e detalhadas para a compreensão teórica aprofundada do tópico em questão. O trabalho apresentado também se serviu das publicações feitas por estes mesmos autores.

O interesse pelos materiais EC, sejam de natureza orgânica ou inorgânica, reside no facto de estes terem a capacidade de alterar as suas propriedades ópticas, de forma reversível e persistente, por meio de uma reacção electroquímica despoletada pela aplicação de um potencial eléctrico. A aplicação prática destes materiais resulta num dispositivo EC que pode ser interpretado como uma bateria de filme fino recarregável, que apresenta uma arquitectura multicamada, onde o eléctrodo EC é separado do contra-eléctrodo por um electrólito (líquido, gelatinoso ou sólido), sendo que a mudança de cor ocorre pela carga/ descarga da célula electroquímica através da aplicação de uma diferença de potencial [12]. Esta descrição é feita com maior detalhe na secção 2.4.

O WO_3 é o material EC de interesse neste trabalho, o qual é considerado o mais estudado e implementado na área dos EC inorgânicos [13]. O mecanismo aceite para a manifestação do electrocromismo neste material envolve a inserção reversível e simultânea de electrões e de iões de compensação nos sítios intersticiais da matriz do WO_3 , formando-se o bronze de tungsténio (M_xWO_3 , onde $\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \dots$ com $x \leq 1$). Neste trabalho, preferiu-se a incorporação de lítio na rede do WO_3 visto que melhora a durabilidade do dispositivo EC e apresenta uma difusão iónica mais eficiente comparativamente com outros cationes metálicos [14].

Independentemente do desenvolvimento tecnológico alcançado na área dos EC, existem algumas considerações a serem feitas relativamente ao tempo de resposta que é um parâmetro fortemente influenciado pelas características/ propriedades dos materiais que constituem o dispositivo. No sentido de melhorar a cinética de coloração/ descoloração do WO_3 foi alvo de estudo o efeito da pré-litiação do WO_3 através da adição de electrólitos inorgânicos à base de lítio, como o tetrafluoreto de alumínio de lítio (LiAlF_4) e o óxido de lítio (Li_2O), que na forma de filmes finos assumem especial interesse neste trabalho, por possibilitarem a construção de diversas arquitecturas com dimensões reduzidas, sendo candidatos adequados para uso em dispositivos EC [15]. Os nanofilmes de WO_3 pré-litiados foram obtidos através de técnicas inseridas na categoria de processos de deposição física de vapores (em inglês, *physical vapor deposition* - PVD), como é o caso da evaporação térmica resistiva (ETR) e pulverização catódica de rádio-frequência (RF) assistida por magnetron.

É de notar que a intercalação de iões na rede do WO_3 altera o comportamento eléctrico do material, que pode actuar como um isolante, um semiconductor ou um metal consoante o valor de x (designado coeficiente de intercalação), que, por sua vez, depende em grande parte da estrutura do material EC

e, portanto, dos métodos e condições de preparação e da mobilidade dos iões inseridos no filme [16]. Deste modo, para além das aplicações já conhecidas dos materiais EC, referidas anteriormente, tem sido alvo de investigação a possibilidade de se conseguir reunir mais do que uma função num mesmo dispositivo, mais concretamente, em transístores de filme fino (em inglês, *thin film transistors* - TFTs). Na área dos transístores de filme fino EC (em inglês, *electrochromic thin film transistors* - ECTFTs), podemos ter simultaneamente o funcionamento eléctrico do transistor e associado ao mesmo uma mudança de cor, tratando-se de uma área de aplicação dos materiais EC muito pouco explorada, que tem sido abordada com sucesso pelo CENIMAT/I3N (Centro de Investigação de Materiais/ Instituto de Nanoestruturas, Nanomodelação e Nanofabricação) [16], pretendendo-se, assim, aprofundar este estudo que visa a incorporação de nanofilmes de WO₃ pré-litiados de modo a se conseguir reunir esta dupla funcionalidade (modulação eléctrica e óptica) no mesmo dispositivo.

1.2. Objectivos

O objectivo do trabalho de investigação científica executado centrou-se no desenvolvimento de ECTFTs com um comportamento tipo n, em que a camada semicondutora electrocrómica baseia-se em filmes finos de WO₃ pré-litiados permitindo assim o desenvolvimento de um dispositivo que apresenta modulação óptica e eléctrica, ou seja, um dispositivo que pode funcionar como interruptor num circuito eléctrico mudando a sua coloração simultaneamente. A escolha de um material EC inorgânico prende-se com o facto de estes apresentarem melhor estabilidade e durabilidade comparativamente com os materiais orgânicos. Além disso, optou-se pela utilização de electrólitos poliméricos de estado sólido de modo a superar uma das limitação dos dispositivos EC, que tem a ver com questões de confinamento e/ou padronização do electrólito. Neste sentido, foi proposto o desenvolvimento de ECTFTs constituídos por:

- Eléctrodo de porta e contactos de fonte e dreno de um óxido condutor e transparente (em inglês, *transparent conductive oxide* - TCO), como o óxido de índio dopado com zinco (IZO);
- Camada dieléctrica à base de um electrólito de matriz polimérica no estado sólido com iões de lítio incorporados, desenvolvido noutros projectos em curso no CENIMAT/I3N na área dos dispositivos EC;
- Camada semicondutora à base de óxido EC (neste caso, WO₃ pré-litiado).

Para a prossecução do objectivo principal, procedeu-se, numa primeira fase, ao estudo e optimização das condições de processamento de nanofilmes de WO₃ pré-litiados, obtidos a partir de técnicas inseridas na categoria de processos PVD. O desempenho destes materiais foi avaliado por meio da sua caracterização óptica, estrutural, composicional, electroquímica e electro-óptica. Optimizadas as condições de processamento e as propriedades electrocrómicas, com intuito de demonstrar a aplicabilidade da camada EC produzida, procedeu-se ao desenvolvimento e à avaliação da performance eléctrica dos ECTFTs.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Tendo em conta o objectivo geral deste trabalho, o qual sumariamente visou a deposição, caracterização e optimização da camada semicondutora de WO_3 pré-litiada e sua, posterior, incorporação em TFTs, serão seguidamente abordados alguns tópicos relevantes para a compreensão teórica dos fenómenos associados ao material em estudo, os quais se centram no electrocromismo.

2.1. Electrocromismo

Uma ampla classe de materiais opticamente activos tem despertado enorme interesse, nomeadamente, os que apresentam absorção, transmissão ou reflexão controláveis, devido às suas potenciais aplicações. Estes materiais são conhecidos por materiais cromogénicos [17] pois apresentam a capacidade de alterar as suas propriedades ópticas em resposta a um estímulo exterior. Por meio desse estímulo, o estado de oxidação do material é alterado, o que provoca uma mudança de cor. A classificação deste tipo de materiais é feita de acordo com o tipo de estímulo físico responsável pela alteração das suas propriedades ópticas:

- Fotocromismo: exposição a uma fonte de radiação luminosa;
- Termocromismo: alteração da temperatura do material;
- Piezocromismo: aplicação de uma pressão mecânica;
- Solvatocromismo: alteração da polaridade do solvente;
- Tribocromismo: existência de atrito entre materiais;
- Halocromismo: mudança do pH onde a substância se insere;
- Ionocromismo: presença de determinados iões;
- Electrocromismo: aplicação de uma diferença de potencial.

Dentro das subcategorias mencionadas, será aprofundado o electrocromismo, em virtude de esta ser a propriedade de interesse no estudo desenvolvido neste trabalho. Neste sentido, é necessário compreender a tecnologia associada ao electrocromismo [9], que tem sido alvo de um crescente interesse por parte da comunidade científica, nas últimas décadas, desde as publicações feitas por Deb [5][6].

De uma forma geral, o electrocromismo pode ser definido como a alteração persistente, mas reversível e visível das propriedades ópticas de um material induzida por uma estimulação eléctrica externa. Esta variação nas propriedades ópticas é reversível, visto que, o estado original do material é recuperado quando a polarização é invertida, permitindo a alternância entre dois estados de oxidação, que se pode reflectir na mudança entre estados descolorido e colorido [19]. A Figura 2.1 lustra um dispositivo EC onde se observa a sua mudança de cor.

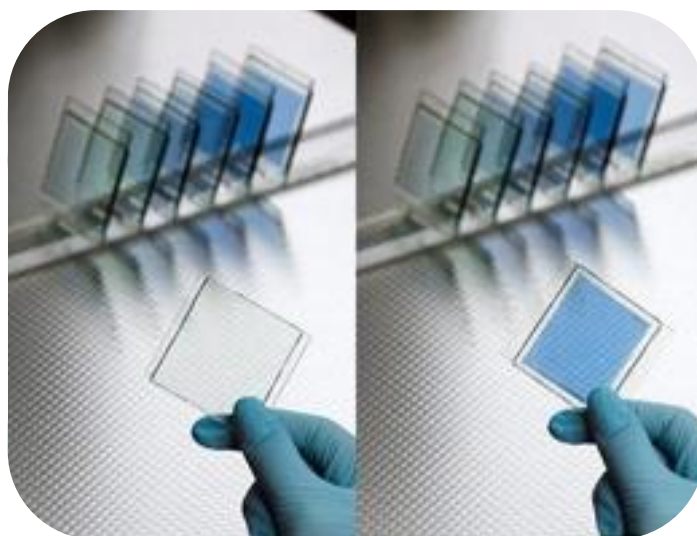


Figura 2.1. Alteração visível das propriedades ópticas de um dispositivo EC [20].

O interesse tecnológico por dispositivos EC reside no facto de estes apresentarem um grande número de vantagens bastante específicas, tais como: elevada modulação óptica (com contínua variação da transmitância e independência em relação ao ângulo de visão), memória óptica, estabilidade aos raios ultra-violeta (UV), baixo consumo e produção em grandes dimensões fazendo uso de materiais e processos de fabrico com custo mais reduzido. Estas características favoráveis podem, finalmente, superar as já conhecidas desvantagens de janelas ou visores de cristais líquidos, colocando os dispositivos EC numa posição destacada na produção de painéis de grande ângulo de visão [21].

2.2. Materiais electrocrómicos

O electrocromismo é conhecido em vários materiais orgânicos e inorgânicos, sendo que nesta última categoria, tem especial interesse os materiais inorgânicos baseados em óxidos de filmes finos. Ambas as categorias de materiais EC apresentam propriedades divergentes, podendo os materiais EC à base de compostos orgânicos apresentar, em alguns casos, propriedades superiores aos inorgânicos, nomeadamente, ao nível de cor e contraste, no entanto, o tempo de vida dos inorgânicos é superior e melhor memória óptica [19]. Deste modo, a sua integração ou não em dispositivos EC depende do seu desempenho no dispositivo final, da compatibilidade com outro tipo de materiais bem como do seu custo [22].

No âmbito deste trabalho, será feita uma descrição mais direccionada para a implementação de óxidos EC de filme fino em dispositivos EC.

Os óxidos EC são compostos de elementos metálicos que estão posicionados numa região bem definida da tabela periódica, mais concretamente, na região correspondente aos metais de transição, sendo que diferentes partes dessa região estão associadas a óxidos com coloração catódica e/ou anódica, sendo possível afirmar então que o electrocromismo está intimamente relacionado com a estrutura electrónica dos óxidos.

Deste modo, para além da classificação dos materiais EC quanto à sua natureza, estes também podem ser classificados consoante o seu estado (oxidado ou reduzido) e se apresentam coloração ou não. Nesse sentido, existem os materiais EC anódicos (MEA) e catódicos (MEC) que apresentam, respectivamente, coloração no estado oxidado (como é o caso do óxido de níquel - NiO) e no estado reduzido (como é o caso do WO_3), sendo possível a observação de ambos os efeitos no mesmo material (como é o caso do pentóxido de vanádio - V_2O_5) [23].

A Figura 2.2 apresenta os metais conhecidos por formar EC e a Tabela 2.1 apresenta alguns exemplos de óxidos de metais de transição com propriedades EC, denotando o tipo de coloração, as cores de transição e a sua eficiência de coloração, cujo parâmetro é dependente do comprimento de onda (λ), como é explicado na secção 2.5.

H																			He
Li	Be																		
Na	Mg																		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	

Coloração catódica

Coloração anódica

B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar

Figura 2.2. Elementos da tabela periódica, associados a metais de transição, cujos óxidos apresentam comportamento EC. Adaptado de [23]

Tabela 2.1. Exemplos de alguns óxidos de metais de transição com propriedades electrocrómicas. Adaptado de [24]

Óxido	Tipo de coloração	Cores de transição	$\eta(\lambda)$ (cm ² /C)
MoO ₃	Catódica	Transparente/ azul escuro	5 (633 nm)
WO ₃		Transparente/ azul escuro	115 (633 nm)
Nb ₂ O ₅		Transparente/ azul claro	90 (633 nm)
TiO ₂		Transparente/ azul claro	8 (646 nm)
NiO	Anódica	Transparente/ castanho escuro	50 (350-500 nm)
IrO ₂		Transparente/ preto	15-18 (633 nm)
V ₂ O ₅	Anódica/ Catódica	Cinza/ amarelo	80 (514 nm)

Os mecanismos de coloração em óxidos de coloração catódica (anódica) estão relacionados com a intercalação (desintercalação) de cations e inserção (extracção) de electrões e dependem da estrutura de bandas dos materiais bem como da microestrutura [19][25].

É de salientar que os MEC e MEA podem ser conjugados no mesmo dispositivo, um como eléctrodo activo (ou eléctrodo de trabalho) e o outro como contra-eléctrodo, respectivamente, que actuam de forma complementar, aproveitando as suas características para quando um está reduzido o outro está oxidado ou vice-versa e, desta forma, permitir uma maior modulação óptica [22][26]. Deste modo, consegue-se um dispositivo EC mais eficiente e com maior modulação de cores, servindo como exemplo ilustrativo deste tipo de comportamento o caso do NiO a funcionar como material EC complementar do WO₃ [12][27][28].

Relativamente aos métodos de deposição de filmes finos de óxidos metálicos, na literatura são referidos vários métodos, tais como: evaporação térmica, electrodeposição, *spin-coating*, sputtering, deposição química de vapores (em inglês, *chemical vapor deposition*, CVD), *spray-pyrolysis*, entre outros [19][29]. Dependendo das técnicas e condições de deposição escolhidas, os filmes apresentam diferentes propriedades morfológicas, estruturais, composicionais, ópticas e eléctricas [30]. Por uma questão de brevidade, uma cobertura detalhada sobre os métodos de deposição aplicados aos óxidos EC, bem como as respectivas referências são dadas pela referência [12]. As técnicas implementadas neste trabalho são descritas na secção 2.8.

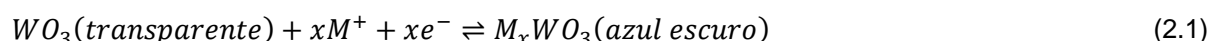
No que respeita à caracterização destes materiais, existem várias técnicas que podem ser utilizadas para averiguar as suas propriedades ópticas, morfológicas, estruturais, composicionais, electroquímicas e eléctricas [31], sendo descritas algumas nas secções 3.3.

2.3. Propriedades do óxido de tungsténio

O WO₃ destaca-se como sendo um material que exhibe diferentes tipos de cromismo, entre os quais, termocromismo, fotocromismo, electrocromismo, e, adicionalmente, alguns processos de coloração não reversíveis [25]. No que respeita ao electrocromismo, o WO₃ é dos óxidos de metais de transição mais estudado, compreendido e também o mais implementado ao nível comercial [32], no entanto, é de notar que apesar da abundância de trabalhos sobre os diferentes efeitos de coloração de filmes de WO₃, os resultados obtidos revelam-se contraditórios, sendo a interpretação dos dados experimentais ainda um assunto disputado [25].

Bange [25] e Granqvist [33] descrevem detalhadamente as propriedades deste óxido bem como os diferentes tipos de cromismo inerentes a este, sendo seguidamente descritas algumas das suas propriedades.

O processo EC no WO₃ é explicado como sendo um duplo mecanismo de intercalação de cations monovalentes, que expandem a rede do óxido, e de injeccção de electrões no material, que modificam a sua estrutura electrónica. Este processo traduz-se na reacção que se segue [33]:



Onde M⁺ é o cation monovalente que vai ser inserido na rede do óxido e que pode ser, tipicamente, H⁺, L⁺ ou Na⁺, e⁻ está associado aos electrões e x corresponde ao coeficiente de intercalação, cujo valor deve variar entre 0 e 1.

Segundo a literatura [25], há um grande interesse nas estruturas cristalinas do WO_3 , devido aos diversos modos de ligação dos blocos octaédricos de WO_6 que o constituem. Trata-se de um MEC que possui uma estrutura cúbica, que pode ser simplesmente descrita como uma estrutura do tipo perovskite com defeito (Figura 2.3) formada pelo compartilhamento dos vértices do octaedro WO_6 , onde os íons W^{6+} e O^{2-} ocupam, respectivamente, o centro e os vértices do octaedro. O espaço vazio no interior do cubo, que constitui um defeito da rede, é considerável o que possibilita a inclusão de um grande número de sítios intersticiais, proporcionando o alojamento de íons, como por exemplo, Li^+ , Na^+ e H^+ .

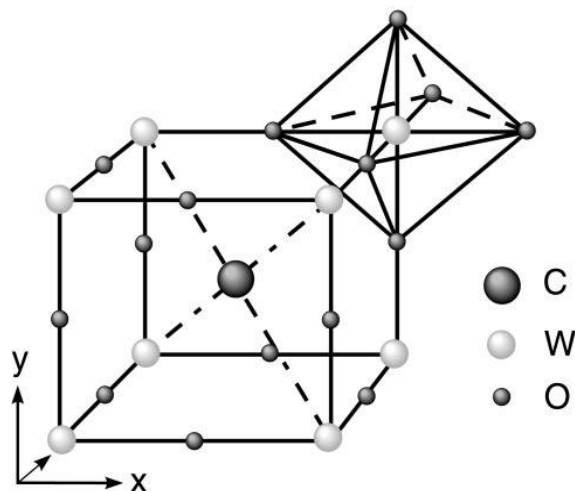


Figura 2.3. Célula unitária da estrutura perovskite com defeito, onde C denota a lacuna. Adaptado de [25]

O WO_3 no estado oxidado apresenta-se como um material incolor e resistivo; no entanto, no estado reduzido os sítios W^{VI} são reduzidos a W^{V} e o íon M^+ é introduzido nos sítios intersticiais da rede do óxido, sendo formado um bronze de tungstênio (M_xWO_3 , onde $\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \dots$ com $x \leq 1$) que possui propriedades ópticas e elétricas distintas do óxido primitivo. Neste último caso, o material torna-se menos resistivo e de coloração azul [19].

Os filmes finos de WO_3 podem ter uma estrutura amorfa ou microcristalina ou então uma mistura de fases ou de formas cristalinas, sendo a sua morfologia fortemente influenciada pelas condições e métodos de processamento escolhidos [19][25].

De acordo com Bange et al [25], uma elevada temperatura do substrato durante a deposição, e a adição de uma etapa de recozimento após deposição do filme, alteram o grau de cristalinidade e a composição dos filmes. Assim, filmes amorfos de WO_3 ($\alpha\text{-WO}_3$) são obtidos por evaporação para temperaturas do substrato (T_s) e de recozimento (T_a) inferiores a 340°C e 350°C , respectivamente. De modo semelhante, filmes depositados por pulverização catódica revelam uma estrutura amorfa para temperaturas T_s inferiores a 250°C , passando a ser policristalinos para temperaturas superiores.

Outro aspecto interessante a ter em conta nos filmes de WO_3 é a sua densidade, visto que para facilitar a intercalação/ desintercalação de íons na sua estrutura é importante a existência de porosidades. No caso do WO_3 em *bulk* o valor da densidade é cerca de $7,16 \text{ g/cm}^3$ [25]. A influência de parâmetros, como as temperaturas T_s e T_a e a pressão de gás (seja de $\text{H}_2 - P_{\text{H}_2}$, ou de $\text{O}_2 - P_{\text{O}_2}$), na densidade de filmes obtidos por evaporação térmica em alto vácuo é verificada na Figura 2.4.

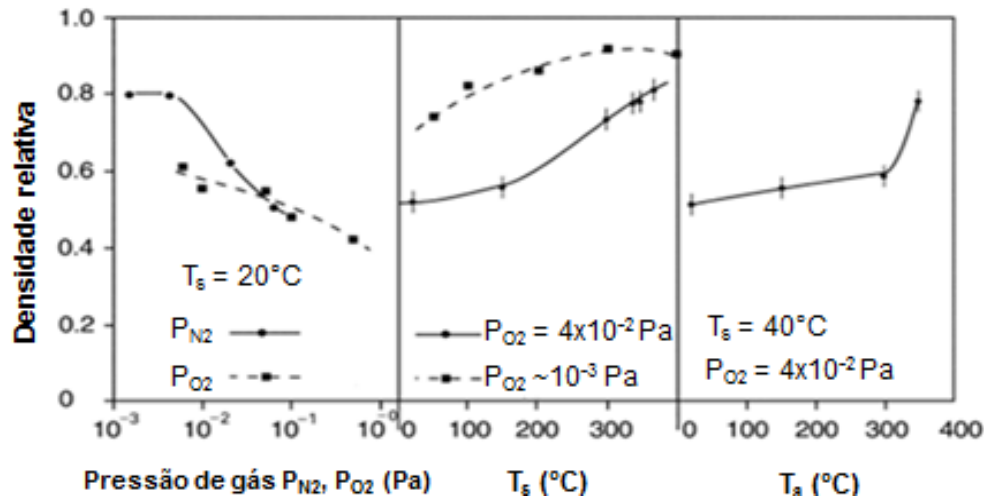


Figura 2.4. Efeito da pressão de gás (P_{N_2} ou P_{O_2}) e das temperaturas T_s e T_a na densidade relativa de filmes de WO_3 obtidos por evaporação térmica em alto vácuo. Adaptado de [25]

No que respeita às propriedades ópticas dos filmes de WO_3 , tanto o índice de refração (n) como o coeficiente de extinção (k) na região do ultravioleta (UV), visível (VIS), e infravermelho-próximo (em inglês, *near-infrared* - NIR), dependem das condições de deposição e dos processos pós-deposição. Na Figura 2.5a são representados o índice de refração e o coeficiente de extinção para filmes depositados por evaporação térmica em substratos de vidro à temperatura ambiente. O valor de n de 1,97 é obtido para um comprimento de onda de 550 nm. O coeficiente de extinção apresenta um crescimento com o comprimento de onda; mesmo assim, os filmes ainda apresentam uma fraca absorção na região do NIR.

A influência da temperatura T_s durante a deposição é mostrada na Figura 2.5b, que apresenta o espectro do índice de refração para filmes depositados por evaporação térmica à temperatura ambiente e a 150°C. Para uma temperatura T_s superior, para um mesmo valor de λ , o índice de refração apresenta um aumento, sendo verificado um comportamento similar para filmes depositados por pulverização catódica.

A absorção óptica na região do UV pode ser caracterizada pelo hiato óptico (E_g) do semiconductor que pode ser obtido pela expressão que se segue:

$$\alpha h\omega \sim (h\omega - E_g)^\beta \quad (2.2)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, ω é a frequência angular, h é a constante de Planck dividida por 2π e β depende do tipo de transição óptica predominante. Especificamente, β pode ser igual a 0,5, 1,5, 2 e 3, para transições que são permitidas directamente, proibidas directamente, permitidas indirectamente e proibidas indirectamente, respectivamente.

Na Figura 2.5c é representado graficamente $(\alpha h\omega)^{1/2}$ em função da energia do fóton incidente, para filmes de WO_3 evaporados termicamente. A relação dada pela expressão (2.2) é verificada pelos dados experimentais quando $\beta = 2$, indicando uma transição permitida indirectamente. A extrapolação linear mostra um $E_g \approx 3,25$ eV [25], cujo valor é típico para filmes de WO_3 altamente desordenados.

Assim como o índice de refração, o hiato óptico também depende das condições de deposição. A Figura 2.5d representa o valor de E_g para diferentes temperaturas T_s , sendo possível verificar a diminuição deste parâmetro com o aumento da temperatura, primeiramente de uma forma gradual até aproximadamente 300°C e depois abruptamente para valores superiores, devido a fenómenos de cristalização que causam um estreitamento da banda.

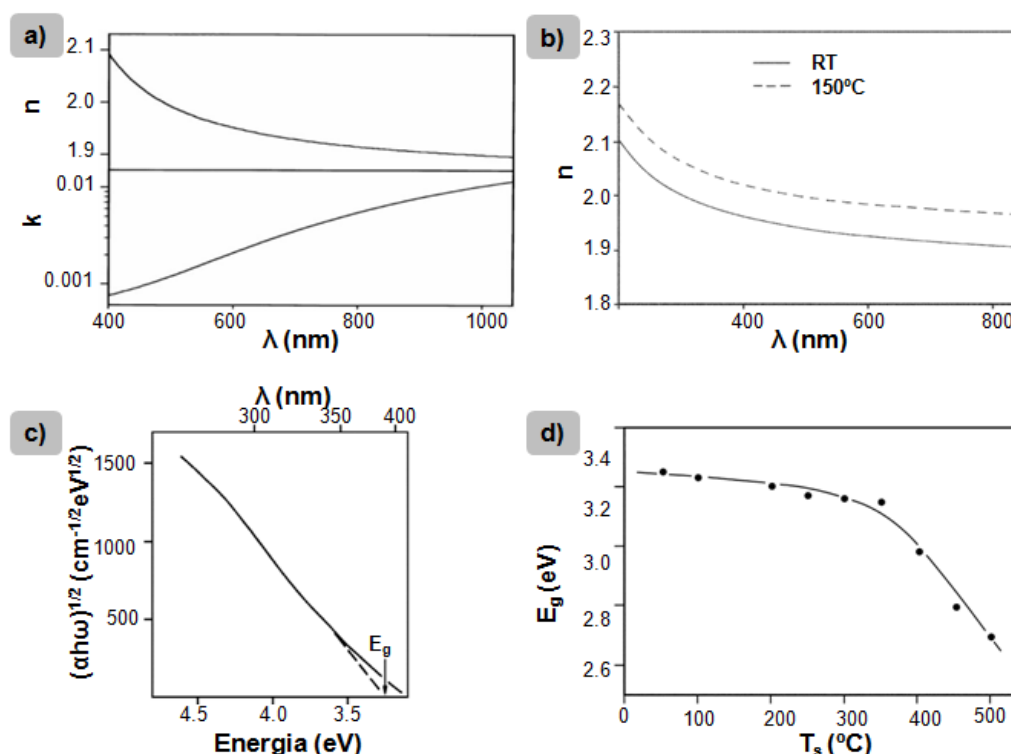


Figura 2.5. Influência das condições de deposição em filmes de WO_3 depositados por evaporação térmica: **a)** índice de refração espectral (n) e coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda (λ); **b)** índice de refração (n) para filmes de WO_3 depositados à temperatura ambiente (RT) (linha contínua) e a 150°C (linha tracejada); **c)** $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função da energia com a extrapolação linear para cálculo do hiato óptico (linha tracejada); **d)** hiato óptico (E_g) em função da temperatura de substrato (T_s). Adaptado de [25]

2.4. Design e princípio de funcionamento dos dispositivos electrocrómicos

No que diz respeito à configuração de um dispositivo EC, esta consiste no empilhamento de diferentes materiais sob a forma de camadas, cada uma com diferentes propriedades e funções na estrutura do dispositivo e espessura inferior a um micrómetro [1].

Existem várias abordagens relativamente à configuração destes dispositivos, sendo uma das estruturas possíveis a que está ilustrada na Figura 2.6, que é do tipo: substrato/ eléctrodo/ EC/ electrólito/ contra-eléctrodo/ eléctrodo/ substrato. O dispositivo apresentado é apropriado para modulação da transmitância, mas a sua configuração pode ser adaptada para modulação da reflectância, por introdução de um material reflector (por exemplo, um espelho).

Granqvist et al [13] faz uma breve revisão dos dispositivos EC estudados no período de tempo compreendido entre 1998-2001, sendo indicado neste artigo científico a configuração dos dispositivos, os materiais utilizados, as dimensões dos dispositivos e as suas características.

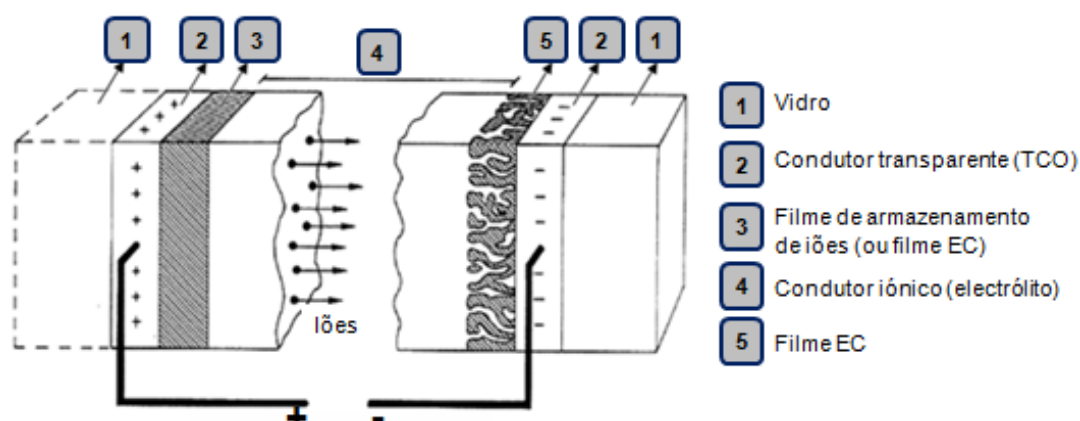


Figura 2.6. Design e princípio de funcionamento de um dispositivo EC convencional. Adaptado de [13]

Os substratos têm como função o suporte de toda a estrutura, os quais podem ser de vidro, no caso dos dispositivos convencionais, à base de materiais poliméricos ou papel, caso se pretenda um dispositivo flexível. Tendo em conta que o funcionamento destes dispositivos baseia-se na capacidade de alterar a sua cor, é desejável, dependendo da aplicação, que pelo menos um dos substratos tenha uma transmitância o mais elevada possível de forma a que essa alteração cromática seja visível.

Sobre o substrato é depositado um TCO (normalmente, óxido de índio dopado com estanho - ITO ou dióxido de estanho dopado com flúor - FTO) [1], que deve apresentar elevada transparência na região do espectro compreendida e uma elevada condutividade eléctrica ($\sigma > 10^3$ S/cm) [34] para a função de contacto eléctrico.

Seguidamente a esta camada é depositado o óxido EC, sob a forma de filme, o qual tem condução mista de iões e electrões. A introdução de iões no material EC a partir de um electrólito ou condutor iónico adjacente é compensada pela injeção de electrões provenientes do TCO depositado sobre o substrato complementar, havendo um balanceamento de cargas. Os electrões permanecem nesta camada, enquanto as cargas iónicas estiverem presentes na mesma. Dependendo do óxido EC utilizado, a injeção de electrões pode aumentar ou diminuir a sua transparência.

A camada que se segue imediatamente ao filme EC é o electrólito que é responsável pela condução iónica entre o filme EC e o filme de armazenamento de iões (também conhecido como colector iónico ou contra-electrodo). Deste modo, o electrólito deve desempenhar uma tripla funcionalidade: serve como material aderente e separador de camadas e como meio de condução iónica, pelo que a condutividade iónica deve ser superior a um determinado valor limite, situado entre 10^{-4} e 10^{-7} S/cm, e simultaneamente deve apresentar uma elevada resistividade eléctrica ou, por outras palavras, uma baixa condutividade eléctrica (preferencialmente, inferior a 10^{-12} S/cm). O electrólito pode ser um líquido ou um sólido orgânico (polimérico) ou inorgânico. Os dispositivos com electrólito líquido possuem melhores propriedades do que os electrólitos sólidos, devido à maior mobilidade iónica em fase líquida, no entanto, a selagem do dispositivo é de menor qualidade, podendo mesmo surgir problemas de segurança, consoante o tipo de electrólito [1].

Os restantes componentes do dispositivo são o filme de armazenamento de iões, que pode exibir ou não propriedades electrocrómicas, e outra camada de TCO depositada sobre o outro substrato. O filme de armazenamento de iões fornece estabilidade e durabilidade ao dispositivo e deve possuir características análogas ao filme EC, ao nível das condutividades iónica e electrónica, e, caso esta camada tenha propriedades electrocrómicas, esta deve ser complementar ao filme EC de modo a permitir uma maior modulação óptica. É de salientar que o filme EC e o filme de armazenamento de iões devem ser constituídos por nanoporosidades de modo a que os pequenos iões (normalmente, catiões monovalentes, como o H^+ e o Li^+) possam difundir facilmente pelas suas estruturas.

Em suma, o mecanismo de funcionamento de um dispositivo EC, que é semelhante a uma bateria, sendo por isso também conhecido por bateria óptica, baseia-se num processo electroquímico, onde se dá a oxidação ou redução do material EC, por meio da aplicação de uma diferença de potencial entre os TCOs, tal como indicado na Figura 2.6, sendo gerado um campo eléctrico. Desde modo, é possível alternar entre os estados colorido e descolorido, consoante o sinal da polarização aplicada. A tensão aplicada aos eléctrodos não deve ser muito elevada, de modo a não ocorrer a rápida deterioração do dispositivo, sendo tipicamente da ordem de 1 - 2 V [4].

2.5. Características dos materiais e dispositivos electrocrómicos

Para o estudo de materiais e dispositivos EC, é necessário que alguns parâmetros sejam considerados, os quais estão directamente relacionados com a eficiência e capacidade de modulação óptica [35]:

- 1) Deve ser elevada a eficiência de coloração (CE), a qual relaciona a quantidade de carga injectada com a variação da coloração produzida através da expressão (2.3, sendo o seu valor dependente do comprimento de onda considerado:

$$CE(\lambda) = \frac{\Delta OD(\lambda)}{Q} = \log \left(\frac{T_d(\lambda)}{T_c(\lambda)} \right) \frac{1}{Q} \quad (2.3)$$

Onde ΔOD é o valor da variação da densidade óptica para um determinado comprimento de onda (λ) e Q é a densidade de carga que atravessa o dispositivo EC. T_d e T_c representam, respectivamente, a transmitância nos estados descolorido e colorido para um determinado comprimento de onda. Para o WO_3 este parâmetro oscila entre $42 \text{ cm}^2/\text{C}$ (650 nm) para materiais policristalinos e $115 \text{ cm}^2/\text{C}$ (633 nm) para filmes amorfos [25];

- 2) Deve apresentar memória óptica, que diz respeito à persistência da coloração no material após a interrupção do estímulo eléctrico;
- 3) Deve apresentar *write-erase efficiency*, que se traduz pela fracção da primeira coloração que pode ser subsequentemente descolorida, devendo este parâmetro ser próximo a 100%, de modo a que o dispositivo seja considerado funcional;
- 4) Deve ser curto o tempo de resposta, definido como o tempo mínimo necessário para que o material EC altere a sua coloração em resposta ao estímulo eléctrico. No entanto, ainda não existe um critério específico para determinação deste parâmetro, não havendo, consequentemente, consenso na maioria dos valores apresentados;
- 5) Deve ter uma boa estabilidade e durabilidade.

2.6. Aplicações tecnológicas dos dispositivos electrocrómicos

As propriedades peculiares dos materiais EC tornam-nos uma excelente escolha para vários tipos de aplicações tecnológicas, nomeadamente, em dispositivos electro-ópticos em diferentes áreas da indústria [36]: no ramo automóvel, em viseiras para capacetes e espelhos de retrovisores de reflexão ajustável; em dispositivos de informação, como por exemplo, mostradores, moduladores ópticos e papel electrónico; na indústria aeroespacial, em visores e janelas para controlo do brilho, e no ramo arquitectónico, em janelas inteligentes, entre outros. A Figura 2.7 ilustra um conjunto de exemplos aplicativos dos dispositivos EC.

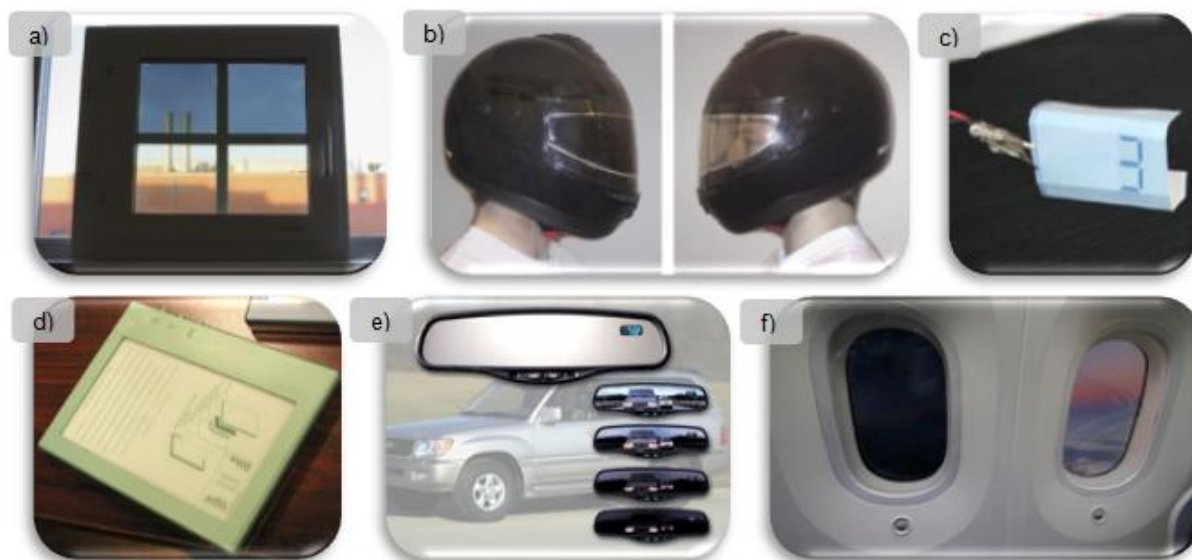


Figura 2.7. Exemplos de aplicação dos dispositivos EC: **a)** protótipo de uma janela inteligente com quatro painéis $30 \times 30 \text{ cm}^2$ [3]; **b)** visores EC de capacetes para motociclos no estado colorido (à esquerda) e descolorido (à direita) desenvolvidos pela empresa *ChromoGenics* [3]; **c)** dispositivo de informação *Paper Display* desenvolvido pela empresa *Acreo* [37]; **d)** livro electrónico (*E-book*) da empresa *Ntera NanoChromics™ Technology* [38]; **e)** espelho retrovisor anti-reflexo desenvolvido pela empresa *Gentex®* [39]; **f)** janelas inteligentes desenvolvidas pela empresa *Gentex®* para aplicações aeroespaciais no *Boeing 787 Dreamliner* [40].

Actualmente, as janelas inteligentes assumem um papel preponderante na melhoria da eficiência energética, pois podem contribuir, de um modo activo, para o conforto térmico e visual de uma divisão [2]. Sabendo que a maior parte da energia utilizada em edifícios destina-se para a climatização e iluminação, estimou-se uma poupança energética em cerca de 40% com a aplicação desta tecnologia [3]. É de salientar que a incorporação de células solares nas janelas inteligentes pode tornar a janela auto-regulável, ou seja, tirando partido da fotossensibilidade da célula solar, consoante a intensidade da luz exterior é maior ou menor, o sinal de tensão gerado pode ser destinado para alterar a coloração da janela [3][22].

A viabilidade da aplicação dos dispositivos EC em mostradores planos representa uma das aplicações de interesse, os quais possuem a vantagem da imagem ser independente do ângulo de visão, apresentam baixo consumo, memória óptica e é possível a sua produção em grandes dimensões fazendo uso de materiais e processos de fabrico mais económicos [19][22].

Para além das aplicações indicadas anteriormente, a possibilidade de combinar a mudança de cor com a modulação das propriedades eléctricas num transistor, por exemplo, não tem sido explorada. Seguidamente, na secção 2.7, será falado em maior detalhe a aplicação de materiais EC em transístores.

2.7. Incorporação de materiais electrocrómicos em ECTFTs

Tal como foi explicado anteriormente na secção 2.3, a alteração das propriedades ópticas dos materiais EC relaciona-se directamente com uma alteração simultânea da sua condutividade [16]. Deste modo, o uso de materiais EC como camada semicondutora num transistor pode dar origem a um dispositivo que pode funcionar como interruptor num circuito eléctrico alterando simultaneamente a sua coloração.

A incorporação de materiais EC convencionais em transístores é um assunto muito pouco explorado e relativamente recente, pelo que tem interesse fazer um estudo aprofundado e direccionado para esta aplicação concreta. Na literatura, o que mais se aproxima do tópico em questão são os trabalhos envolvidos na área dos semicondutores orgânicos [41]-[45].

No CENIMAT/I3N, conseguiu-se recentemente reunir esta dupla funcionalidade através da incorporação de WO_3 , que constitui a camada semicondutora, em ECTFTs. É de salientar que o CENIMAT/I3N se situa no top ao nível de investigação do tema abordado, tendo conseguido, recentemente, patentear o transistor EC [46], que muda a cor de qualquer superfície contínua onde é implantado e que pode ser aplicado em vários tipos de superfícies (por exemplo, papel, vidro, azulejo, metal ou qualquer polímero), apresentando um grande potencial de aplicação em todo o tipo de ecrãs bem como nos suportes de publicidade estática. Actualmente, os mostradores ou ecrãs electrónicos funcionam com transístores vulgares e pixéis baseados nas tecnologias LCD e OLED, sendo descrita esta inovação como “uma solução dois em um”: o pixel é o próprio transistor, o que reduz custos no processo de fabrico [17].

Para melhor compreensão do tópico em questão, será feita uma breve descrição do que é um TFT, da sua constituição e do seu modo de funcionamento.

2.7.1. Introdução aos transístores de filme fino: definição e constituição

OS TFTs são dispositivos microelectrónicos que, actualmente, têm merecido especial atenção por parte da comunidade científica e industrial, devido à sua aplicação em mostradores de matriz activa, como os LCDs e os OLEDs. Esta tecnologia representa um mercado de grande dimensão, com receitas elevadas e em constante expansão [46][48].

Os semicondutores mais representativos na tecnologia actual dos TFTs são o silício amorfo, o silício policristalino e, mais recentemente, os materiais orgânicos e os óxidos semicondutores [46][48]. Os TFTs baseados em óxidos semicondutores têm suscitado especial interesse devido à possibilidade de produção de TFTs transparentes por meio da incorporação de materiais com boas propriedades eléctricas e ópticas, à temperatura ambiente, como o IZO, tanto em substratos rígidos como flexíveis [49].

Este dispositivo é definido como sendo um transistor de efeito de campo constituído por três terminais (fonte, dreno e porta), produzido com filmes finos, onde a condutividade eléctrica do semicondutor é controlada por um campo eléctrico vertical. A corrente que flui lateralmente entre os eléctrodos de fonte e dreno é modelada no mesmo princípio básico de um MOSFET (em inglês, *metal-oxide-semiconductor field effect transistor*), ou seja, pelo potencial aplicado na porta que se encontra electricamente isolada da fonte e do dreno. Devido à clara definição de um estado ligado (*on*) e um estado desligado (*off*), controlados pelo sinal eléctrico do eléctrodo de porta, os TFTs são essencialmente usados como chaves de comutação ou interruptores em circuitos electrónicos [46]-[50].

No esquema apresentado na Figura 2.8 é possível observar a semelhança na configuração de um MOSFET e um TFT.

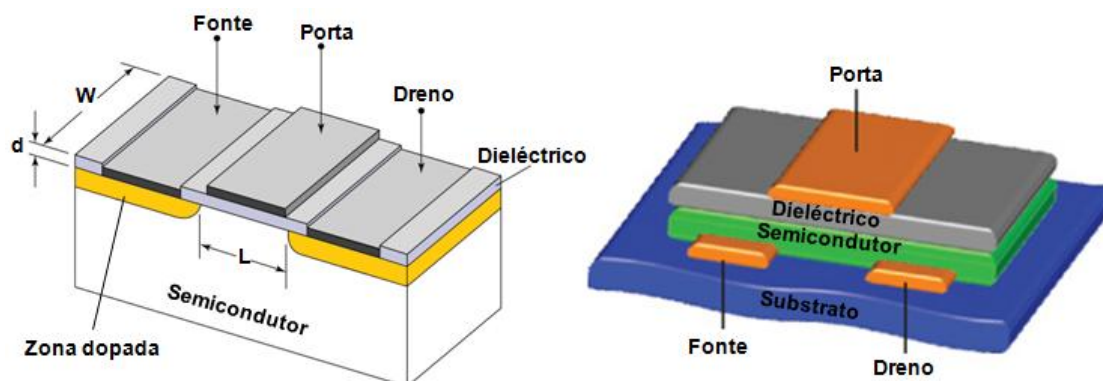


Figura 2.8. Representação em secção transversal de um MOSFET (à esquerda) e de um TFT (à direita). W – largura do canal, L – comprimento do canal, d – espessura do dielétrico. (adaptado de [51] e [52])

Estruturalmente, a grande diferença entre estes dois dispositivos reside no facto de os TFTs se basearem em semicondutores de filme fino em vez de semicondutores em *bulk*, no caso dos MOSFETs, o que possibilita a obtenção de dispositivos com várias configurações (Figura 2.9), consoante a forma como as camadas são dispostas. Em termos de modo de funcionamento, os TFTs funcionam no regime de acumulação e os MOSFETs no regime de inversão, tendo em conta que no primeiro caso é utilizado um semicondutor intrínseco, em oposição aos MOSFETs, que necessitam que o semicondutor seja dopado. Relativamente ao processo de fabrico destes dispositivos, a temperatura de processamento é limitada pelo material utilizado como substrato, o que implica que o processo de fabrico dos TFTs seja feito a temperaturas relativamente mais baixas, pois o substrato é normalmente vidro ou materiais poliméricos que permitem temperaturas máximas de processamento na ordem dos 600-650°C, enquanto as temperaturas envolvidas no fabrico de MOSFETs são bem mais elevadas, normalmente superiores a 1000°C [48]-[50].

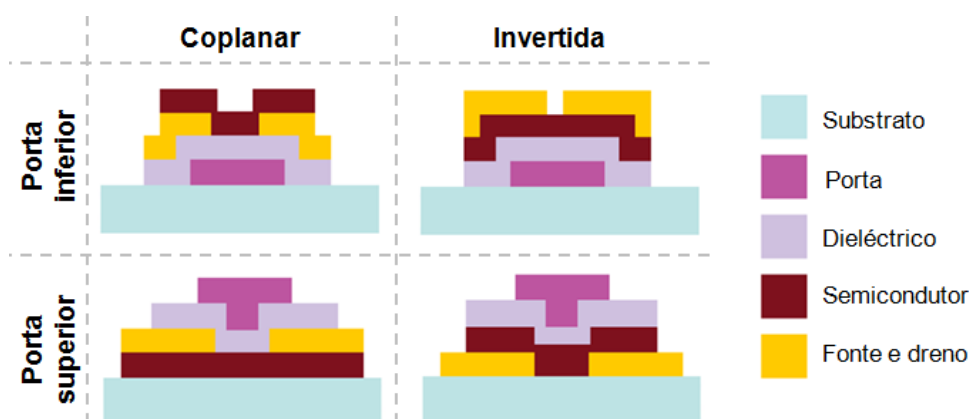


Figura 2.9. Esquema representativo das configurações convencionais dos TFTs.

2.7.2. Modos de funcionamento e curvas caracterísiticas dos transístores de filme fino

No que respeita ao princípio de funcionamento dos TFTs, estes podem operar em dois regimes distintos, consoante a tensão aplicada entre a fonte e o dreno (V_{DS}): o regime linear e o regime de saturação. Por outro lado, os TFTs podem ser classificados segundo a relação entre a tensão limiar de funcionamento (V_T) e o tipo de dispositivo (tipo n ou tipo p): servindo de exemplo um dispositivo tipo n, o TFT funciona no modo de enriquecimento ou de depleção caso o valor da tensão V_T seja positiva ou negativa, respectivamente [49].

A distinção entre os dois modos de operação dos TFTs faz-se pelo modo como a corrente entre a fonte e dreno (I_{DS}) varia em função da tensão V_{DS} aplicada. No primeiro caso, para baixas tensões V_{DS} a corrente I_{DS} aumenta linearmente em função da tensão V_{DS} aplicada; por outro lado, no regime de saturação, a corrente I_{DS} permanece inalterada com o incremento da tensão V_{DS} . Nas duas situações, assume-se que a tensão aplicada ao eléctrodo porta (V_{GS}) supera a tensão limiar de funcionamento do dispositivo (V_T), ou seja, a tensão necessária para que haja formação de um canal, para a condução eléctrica, que se trata de uma fina camada no semicondutor próxima da interface entre o semicondutor e o dielétrico, situada entre a fonte e o dreno.

A expressão que descreve o comportamento de um TFT no modo linear é:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu_{FE} C_i \left[(V_{GS} - V_T) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right], V_{DS} < V_{GS} - V_T \quad (2.4)$$

Onde W e L correspondem à largura e comprimento do TFT, respectivamente, μ_{FE} é a mobilidade de efeito de campo e C_i é a capacidade por unidade de área do dielétrico.

Quando a tensão V_{DS} iguala ou supera a diferença entre as tensões V_G e V_T , a diferença de potencial no canal na região próxima do dreno diminui, de modo que deixa de ser suficiente para acumular portadores livres e, conseqüentemente, há um estrangulamento do canal junto ao dreno. Assim, a corrente I_{DS} torna-se independente da tensão V_{DS} , saturando. Este caso corresponde ao comportamento do TFT no modo de saturação, que é descrito analiticamente pela expressão (2.5).

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} \mu_{sat} C_i (V_{GS} - V_T)^2, V_{DS} \geq V_{GS} - V_T \quad (2.5)$$

De modo a distinguir a mobilidade μ em ambos os regimes, substituiu-se μ_{FE} por μ_{sat} .

A resposta em corrente a um estímulo eléctrico exterior constitui a família das curvas características de um dispositivo. No caso dos transístores TFTs, existem dois tipos de curvas características (Figura 2.10):

- As curvas de transferência (ou de transcondutância), $I_{DS} = f(V_{GS})$, para um determinado valor fixo de V_{DS} ;
- As curvas de saída (ou de condutância), $I_{DS} = f(V_{DS})$, para vários valores fixos de V_{GS} .

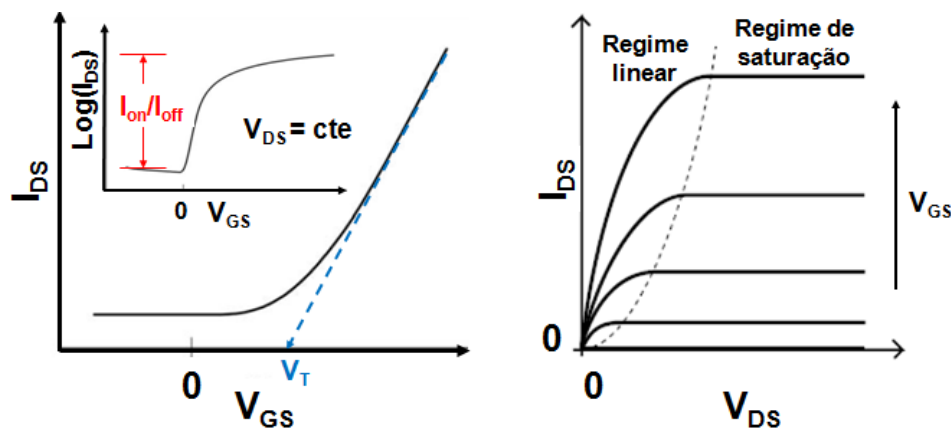


Figura 2.10. Curvas características de um TFT: curvas de transferência (à esquerda) e de saída (à direita). V_T – tensão limiar de funcionamento, I_{on}/I_{off} – Razão da corrente no estado ligado/ desligado. Adaptado de [53]

2.8. Tecnologia de produção de filmes finos electrocrómicos

Para a deposição de filmes inorgânicos optou-se por aplicar técnicas como a evaporação térmica resistiva (ETR) e a pulverização catódica de rádio-frequência (RF) assistida por magnetron, as quais estão inseridas na categoria de processos PVD [54], sendo seguidamente feita uma breve introdução das mesmas.

2.8.1. Evaporação térmica resistiva

A evaporação térmica resistiva é uma técnica de deposição de filmes finos caracterizada pela sua simplicidade. O processo de deposição é realizado no interior de uma câmara em vácuo, a pressões reduzidas (aproximadamente, na ordem dos 10^{-6} mbar), de modo a garantir que o livre percurso médio, definido como a distância média entre moléculas em vácuo, seja superior à distância entre o alvo e o substrato.

A câmara de deposição, representada na Figura 2.11, normalmente é equipada interiormente por: i) um porta-substratos; ii) um cristal de quartzo, que permite controlar a espessura do filme depositado sobre o substrato bem como a razão de crescimento desse mesmo filme; iii) um cadinho (neste caso, uma barquinha) de um metal refractário (por exemplo, tungsténio – W, tântalo – Ta, molibdénio – Mo), onde é colocado o material alvo a ser evaporado em forma de pó ou de grânulos.

Sucintamente, esta técnica consiste em fornecer uma elevada corrente ao cadinho que, por efeito de Joule, é aquecido levando-o à incandescência, havendo um aquecimento simultâneo do material que se pretende depositar. Assim, o material é aquecido até fundir e, seguidamente, evaporar ou, alternativamente, sublimar, depositando-se sob a forma de um filme fino no substrato colocado num porta-substratos posicionado por cima do cadinho [55].

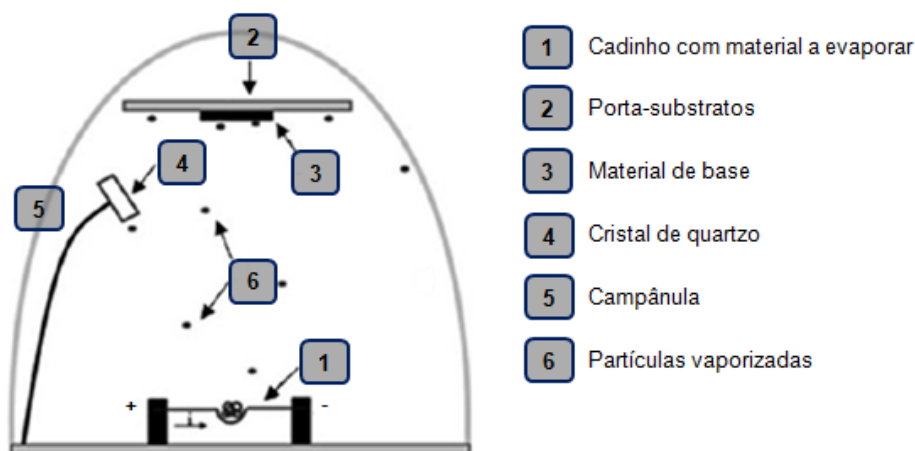


Figura 2.11. Esquema de um sistema de ETR. Adaptado de [56]

2.8.2. Pulverização catódica de rádio-frequência assistida por magnetrão

Para a produção dos filmes finos estudados neste trabalho, foi também utilizada a técnica de pulverização catódica de RF assistida por magnetrão (em inglês, *RF magnetron sputtering*) [49] que permite a produção de filmes compactos, com boa qualidade, à temperatura ambiente, a partir de uma vasta gama de diferentes materiais, de modo reactivo ou não.

Na Figura 2.12 é apresentado um desenho esquemático da produção de um filme fino, recorrendo à técnica de pulverização catódica de RF assistida por magnetrão.

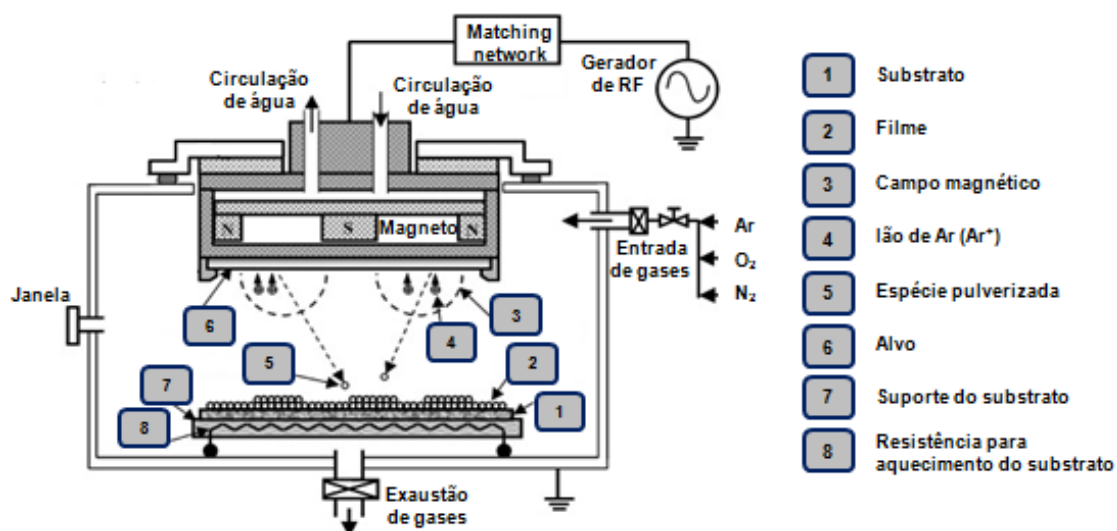


Figura 2.12. Esquema de um sistema de pulverização catódica de RF assistida por magnetrão. Adaptado de [59].

Em síntese, a técnica de processamento físico de filmes finos em questão é realizada numa atmosfera rarefeita e consiste no bombardeamento de um alvo (cátodo) com iões de elevada energia cinética, provenientes da ionização de espécies gasosas, que provoca o arranque de átomos ou agregados atómicos deste que se deslocam para o substrato (ânodo) devido à existência de um campo eléctrico. As espécies que bombardeiam o alvo são obtidas através da ionização de um gás inerte, normalmente argón (Ar), tirando partido do seu baixo custo e elevado raio iónico, que se traduz numa elevada secção de impacto. É de notar que o plasma pode também conter espécies reactivas o

que permite, por exemplo, a obtenção de óxidos a partir de alvos metálicos ou ainda o ajuste estequiométrico dos filmes pela introdução de oxigénio (O_2) quando se parte de alvos isolantes. Neste tipo de técnica, existem dois modos de ligação de potência para a formação do plasma, que podem consistir essencialmente num sistema DC (corrente contínua), em que é aplicada uma tensão directamente entre o cátodo e o ânodo, ou num sistema de RF, em que o alvo se encontra ligado à saída de um gerador de RF (normalmente a 13,56 MHz), enquanto o substrato é ligado à massa. O primeiro método é adequado para deposição a partir de alvos metálicos, enquanto o segundo se adequa ao uso de alvos isolantes, sendo este último caso alvo de interesse neste trabalho. É de salientar que ao sistema de RF pode ser acoplado um magnetron o que traz vantagens a esta técnica, dado que o campo magnético confina e concentra o plasma junto do alvo, o que promove o aumento da ionização do gás e, conseqüentemente, a quantidade de material pulverizado do alvo e, logicamente, o aumento da razão de crescimento do filme produzido.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL: PROCESSO DE FABRICO E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

O trabalho experimental foi executado em quatro etapas que envolveram primeiramente a obtenção de nanofilmes à base de WO_3 e o estudo da influência de diferentes parâmetros de deposição nas propriedades electrocrômicas dos mesmos. Para a obtenção destes filmes recorreu-se a diferentes técnicas de deposição, nomeadamente, ETR e pulverização catódica de RF assistida por magnetron, que se inserem na categoria de processos PVD. Numa segunda fase do estudo, para averiguar o desempenho dos nanofilmes obtidos como materiais EC, procedeu-se à caracterização dos mesmos ao nível das suas propriedades ópticas, estruturais, composicionais, electroquímicas e electrocrômicas. Para tal efeito, as técnicas de caracterização utilizadas foram perfilometria, elipsometria espectroscópica (EE), difracção de raios-X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (em inglês, *energy dispersive X-ray spectroscopy* – EDS), voltametria cíclica, cronocoulometria, cronoespectroscopia e espectroscopia do VIS-NIR. As duas últimas etapas do trabalho consistiram na incorporação da camada EC no transistor da camada EC, otimizada pelos processos de deposição anteriores, tendo sido o dispositivo produzido e caracterizado.

3.1. Preparação dos substratos

3.1.1. Limpeza dos substratos

Independentemente da técnica de deposição aplicada, a limpeza dos substratos assume um papel fundamental. Nesse sentido, os substratos utilizados para a deposição de películas à base de WO_3 , foram previamente limpos por forma a eliminar possíveis impurezas e resíduos de gordura que pudessem existir na superfície dos mesmos.

O processo de limpeza foi inteiramente executado na zona de limpeza da câmara limpa localizada no CEMOP/UNINOVA e consistiu em colocar os substratos, primeiramente, numa tina com acetona, a qual foi colocada num ultra-sons, durante aproximadamente 10 minutos, tendo-se, seguidamente, repetido o procedimento de limpeza numa tina com álcool isopropílico. Por fim, os substratos foram limpos em água ultra-pura e secos com um jacto de azoto.

Neste trabalho, foram utilizados como substratos: vidro (marca *Marienfeld Superior*), vidro *corning* (marca *Eagle XG*) e ITO/vidro (marca *Xin Yan Technology LTD*, $15 \Omega/\square$). A Figura 3.1 faz uma distinção clara entre os substratos de vidro e de ITO (comercial).

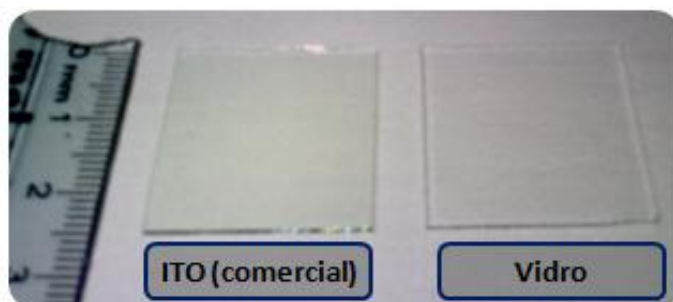


Figura 3.1. Comparação visual entre o vidro e o ITO (comercial).

3.1.2. Tratamentos superficiais

Foram realizados tratamentos superficiais por UV-ozono (O_3) com o intuito de alterar as características superficiais do material de base onde o filme era posteriormente depositado e, assim, melhorar a adesão interfacial entre estas camadas. Este tratamento foi realizado com o equipamento *Novascan PSD-UV*, durante 30 minutos, unicamente para os filmes depositados por ETR.

3.2. Deposição de nanofilmes à base de WO_3

Os nanofilmes à base de WO_3 foram depositados à temperatura ambiente recorrendo a técnicas de deposição inseridas na categoria de processos PVD, tais como, ETR e pulverização catódica de RF assistida por magnetron.

Consoante a técnica de deposição utilizada (X) e o material depositado (Y), atribuiu-se uma nomenclatura às amostras, onde o número está associado a um lote de amostras obtido numa deposição, segundo determinadas condições (por exemplo, filme de WO_3 + LiAlF_4 depositado por ETR AB1). A Tabela 3.1 indica a forma como foi atribuída a nomenclatura das amostras.

Tabela 3.1. Nomenclatura atribuída às amostras.

X – Técnica de deposição	Y – Material depositado
A – ETR	A – WO_3
B – Pulverização catódica de RF assistida por magnetron	B – WO_3 + LiAlF_4
	C – WO_3 + Li_2O

3.2.1. Evaporação térmica resistiva

Para um melhor entendimento da influência do processo de deposição utilizado nas propriedades dos materiais em estudo, procedeu-se, primeiramente, à realização de deposições de WO_3 variando alguns parâmetros de deposição, de modo a correlacionar estes com a espessura posteriormente obtida, que tem uma forte influência sobre as propriedades electrocrómicas exibidas.

A deposição de WO_3 foi conseguida por ETR, partindo de grãos de WO_3 com uma pureza de 99,95% produzidos pela *Super Conductor Materials* (SCM), os quais foram esmagados até se reduzirem a pó. O material a ser evaporado foi colocado numa barquinha de Mo.

Adicionalmente, estudou-se a influência do efeito da deposição simultânea de pó de WO_3 e de precursores de lítio (neste caso, LiAlF_4), nas propriedades electrocrómicas dos filmes assim obtidos. O precursor de lítio anteriormente referido foi fornecido na forma de grãos pela *SCM*, com uma pureza de 99,99%, que foram posteriormente moídos até se reduzirem a pó e, por fim, misturados com os pó de WO_3 numa proporção de 1:2. Neste caso, o material a evaporar foi colocado numa barquinha de Ta.

A Figura 3.2 ilustra os materiais que foram alvo de estudo ao longo deste trabalho experimental.

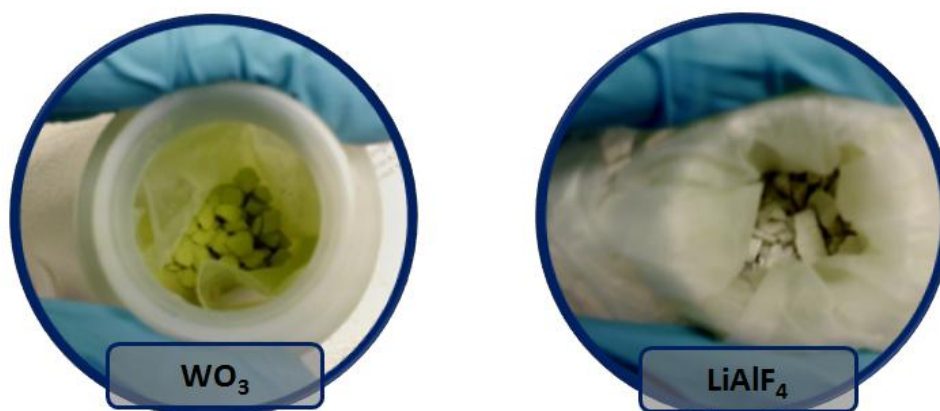


Figura 3.2. Materiais de partida para a produção de filmes finos: WO_3 e LiAlF_4 .

A Figura 3.3 ilustra o sistema utilizado para a deposição de filmes finos à base de WO_3 por ETR, que se situa na câmara limpa do CEMOP/UNINOVA, o qual é equipado por três componentes principais: um sistema de vácuo, uma câmara de deposição e um painel de controlo para monitorização do processo de deposição. Acoplado ao sistema de deposição existem duas bombas de vácuo, mais concretamente, uma bomba rotatória e uma bomba turbomolecular, para a realização de vácuo primário e secundário, respectivamente. A leitura da pressão existente no interior da câmara foi feita por dois medidores de pressão, um *pirani* (vácuo primário) e um *penning* (vácuo secundário). Por intermédio de um sensor de quartzo que se encontra instalado no interior da câmara de deposição, fez-se o controlo da espessura do filme bem como da razão de crescimento do mesmo através de um medidor de espessuras *Edwards FTM7*, sendo necessário inserir parâmetros como a impedância acústica e a densidade do material, que no caso do WO_3 são, respectivamente, 1 e $7,2 \text{ g/cm}^3$.

Os filmes produzidos foram obtidos mantendo a pressão de base constante, neste caso, em $5,6 \times 10^{-6}$ mbar. Os parâmetros estudados ao longo deste trabalho, indicados na Tabela 3.2, foram a corrente e o tempo de deposição, para controlo da razão de crescimento dos filmes e da espessura dos mesmos. Durante as deposições, a tensão oscilou entre 0,7 V e 1,3 V.

Nas deposições realizadas foram utilizados como substratos rígidos ITO (comercial) e vidro de 2,5 x 2,5 cm².

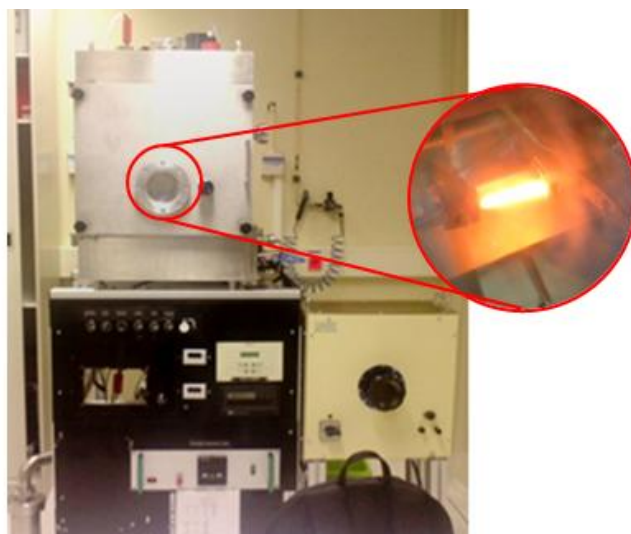


Figura 3.3. Sistema de ETR localizado na câmara limpa do CEMOP/UNINOVA, onde se observa pelo visor da câmara de deposição o cadinho incandescente que contém o material a evaporar.

Tabela 3.2. Condições de deposição utilizadas para a obtenção de nanofilmes à base de WO₃ por ETR.

Amostras	Corrente (A)	Tempo de deposição (min)
Filmes finos de WO₃		
AA1	120-130	4
AA2	130-140	5,5
AA3	120-145	6,5
AA4	125-145	8
Filmes finos de WO₃ + LiAlF₄		
AB1	40-45	6
AB2	40	7
AB3	40-45	10
AB4	45-50	16,5

3.2.2. Pulverização catódica de rádio-frequência assistida por magnetrão

A Figura 3.4 ilustra o sistema de pulverização catódica *Pfeiffer Classic 500*, o qual é constituído, essencialmente, por um sistema de vácuo (bombas rotatória e turbomolecular), uma câmara de deposição, um painel de controlo para monitorização do processo de deposição, um sistema de admissão de gases (neste caso, O₂ e Ar) e um controlador de fluxo de gases. Adicionalmente, o sistema permite o aquecimento do substrato e a deposição simultânea de três materiais, tendo em conta que o sistema é constituído por três magnetrões planos. A pressão é ajustada por regulação da velocidade de rotação da bomba turbomolecular.

Para a deposição de nanofilmes à base de WO₃ foram utilizados alvos cerâmicos de WO₃ (*Plasmaterials*, 3" de diâmetro, 99,9% de pureza), LiAlF₄ (*SCM*, 3" de diâmetro, 99,99% de pureza) e Li₂O (*SCM*, 3" de diâmetro, 99,9% de pureza). Em cada deposição, foram utilizados como substratos rígidos vidro e ITO (comercial) de 2,5 x 2,5 cm².

Todos os filmes produzidos foram obtidos mantendo alguns parâmetros de deposição constantes, entre eles, a pressão de base, mantida em 1,2x10⁻⁶ mbar, as pressões de inserção de O₂ e Ar + O₂, que permaneceram, respectivamente, em 2,7x10⁻⁴ mbar e 5,5x10⁻³ mbar, bem como a pressão de deposição fixa em 5,5x10⁻³ mbar (5%O₂:95%Ar), a potência de RF aplicada ao alvo de WO₃ (150 W) e o tempo de limpeza do alvo (15 minutos). Nas situações em que os alvos eram trocados ou permaneciam muito tempo inactivos, o tempo de limpeza era alargado para 20 minutos. É de notar

que o fluxo de gases foi ajustado de modo a manter a pressão de deposição pretendida, respeitando a mistura de gases estipulada, tendo oscilado entre 14,5 sccm e 18,5 sccm, no caso do O_2 , e entre 84,3 sccm e 89,4 sccm, no caso do Ar.

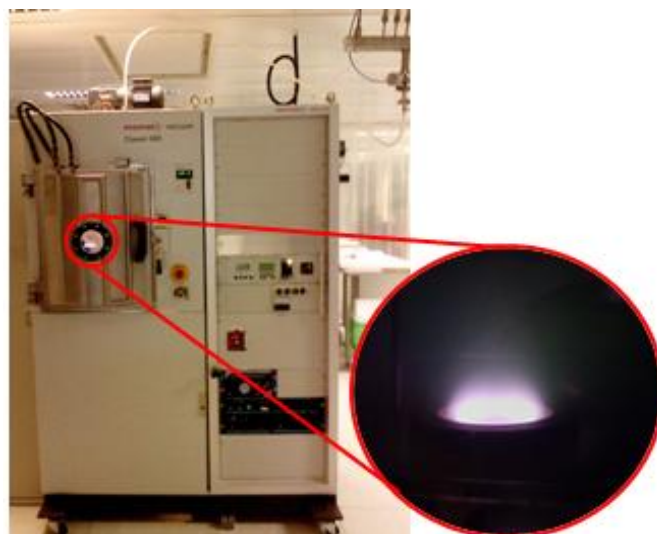


Figura 3.4. Sistema de deposição por pulverização catódica existente no CEMOP/UNINOVA, onde se observa pelo visor da câmara de deposição o magnetron plano circular e o plasma.

No que respeita aos estudos realizados implementando esta técnica, primeiramente, investigou-se a influência dos parâmetros de deposição, nomeadamente, o tempo de deposição ($t_{\text{dep}} = 15, 25$ e 50 minutos) e a distância entre o alvo e o substrato ($d_{\text{as}} = 10$ e 15 cm), na espessura obtida para os filmes de WO_3 , tendo sido utilizadas as condições de deposição referidas na Tabela 3.3. Para estas condições de deposições, registou-se uma potência reflexa de 1 W e um DC-bias que variou entre -203 V e -212 V.

Tabela 3.3. Condições de deposição utilizadas para obtenção de nanofilmes de WO_3 por pulverização catódica.

Amostra	d_{as} (cm)	t_{dep} (min)
CA1	15	15
CA2	15	25
CA3	15	50
CA4	10	15
CA5	10	25
CA6	10	50

Este estudo foi entretanto aproveitado para a obtenção de filmes de WO_3 com uma espessura de aproximadamente 150 nm, que foram posteriormente recozidos no forno *Nabertherm* a diferentes temperaturas ($T_a = 100, 200, 300, 400$ e 500°C), permanecendo em cada temperatura de recozimento durante 1 hora e 30 minutos. Estes filmes foram depositados durante 25 minutos, mantendo uma distância entre o alvo e o substrato de 15 cm.

Para este estudo, na deposição dos filmes destinados a um posterior tratamento térmico a 400°C e 500°C foram utilizados substratos de ITO (comercial) e vidro *corning* de $2,5 \times 2,5$ cm².

Adicionalmente, com base no trabalho desenvolvido por Antonaia et. al [30], depositaram-se filmes de WO_3 de modo a se obter uma dupla camada amorfa/ recozida, recorrendo aos filmes sujeitos a tratamento térmico do estudo anterior. A adição de uma camada de WO_3 a estes filmes, procedeu-se nas mesmas condições anteriormente descritas para a deposição da primeira camada.

A Tabela 3.4 indica a nomenclatura atribuída aos filmes obtidos por pulverização catódica com monocamada recozida a temperaturas distintas e com dupla camada amorfa/ recozida.

Tabela 3.4. Nomenclatura atribuída às amostras sujeitas a recozimento a temperaturas distintas e após a adição de uma monocamada de WO₃ amorfa, para obtenção de dupla camada amorfa/recozida.

Tratamento térmico	Filmes de WO ₃ recozidos	Dupla camada de WO ₃ amorfo/ recozido
Recozimento a 100°C	CA7_C100	CA7_AC100
Recozimento a 200°C	CA8_C200	CA8_AC200
Recozimento a 300°C	CA9_C300	CA9_AC300
Recozimento a 400°C	CA10_C400	CA10_AC400
Recozimento a 500°C	CA11_C500	CA11_AC500

Finalizado o estudo individual do WO₃ obtido por esta técnica, procedeu-se à deposição simultânea deste material com um precursor de lítio, neste caso, Li₂O ou LiAlF₄. Para isso, previamente estudou-se o comportamento exibido por estes dois compostos, os quais foram depositados sobre um substrato de vidro de 10x10 cm², de modo a averiguar a qualidade do filme obtido, em termos de espessura, uniformidade e adesão, variando essencialmente a distância entre o alvo e o substrato (10 e 15 cm), a potência de RF (50, 75 e 90 W) e o tempo de deposição (15, 30 e 60 minutos).

No decorrer destas deposições deparou-se com o decréscimo acentuado do DC-bias, oscilando entre -99 V e -350 V, na deposição de LiAlF₄, e entre -250 e -370 V, na deposição de Li₂O. As deposições que foram melhor sucedidas foram as que se realizaram para um tempo de deposição compreendido entre 30 e 60 minutos, mantendo uma distância de 10 cm entre o alvo e o substrato e aplicando uma potência de RF de 75 W ao alvo.

Com a optimização dos parâmetros de deposição do material EC e dos precursores de lítio, fez-se então a deposição simultânea do WO₃ com um precursor de lítio (*co-sputtering*), mantendo uma distância entre os alvos e o substrato de 10 cm bem como a potência de RF aplicada ao alvo do precursor de lítio de 75W. As condições de deposição utilizadas para a obtenção de filmes de WO₃ + Li₂O e WO₃ + LiAlF₄ estão sumarizadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Condições de deposição utilizadas para a obtenção de nanofilmes de WO₃ + Li₂O e WO₃ + LiAlF₄ por pulverização catódica.

Amostra	t _{dep} (min)
Filmes finos de WO₃ + LiAlF₄	
CB1	25
CB2	50
Filmes finos de WO₃ + Li₂O	
CE1	25
CE2	50

3.3. Caracterização dos nanofilmes produzidos

Os filmes finos produzidos foram caracterizados ao nível das suas propriedades ópticas, estruturais, composicionais, electroquímicas e electro-ópticas, por meio das técnicas de caracterização que se descrevem seguidamente.

3.3.1. Perfilometria

A técnica de perfilometria é utilizada na determinação da espessura de filmes finos e tem como base de funcionamento o varrimento superficial da amostra por uma ponta de prova de alta precisão, capaz de registar elevações e depressões à escala nanométrica, numa região da amostra, onde há um desnível entre o filme depositado e o substrato que corresponde à espessura do filme obtido. Também é possível determinar a razão de crescimento, definida como a razão entre a espessura do filme fino depositado e o tempo de deposição [57].

O desnível entre o substrato (neste caso, vidro) e o filme foi obtido através do mascaramento superficial de uma zona restrita do substrato previamente à deposição do filme, feito ou com recurso a fita de *Kapton* ou fazendo uma pequena marca com uma caneta de acetato na região central do substrato, onde o filme posteriormente depositado é facilmente removido com álcool isopropílico.

O equipamento utilizado foi o perfilômetro *Ambios XP-Plus 200 Stylus*, ilustrado na Figura 3.5 e os parâmetros utilizados para as medidas foram: *speed*: 0,05 mm/seg; *length*: 0,5 mm; *range*: 100 µm e *force*: 2 mg.

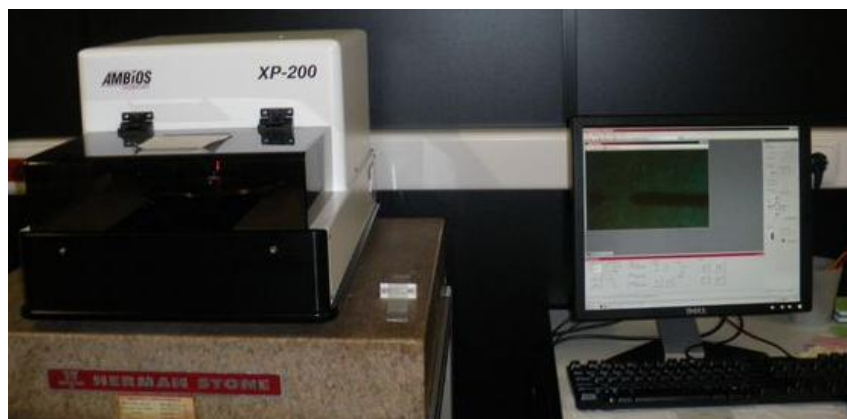


Figura 3.5. Perfilômetro *Ambios XP-Plus 200 Stylus* existente no CENIMAT/I3N.

3.3.2. Espectroscopia elipsométrica

A elipsometria espectroscópica [60] é uma técnica de análise óptica não destrutiva que possibilita determinar com precisão alterações induzidas num feixe de luz polarizado após reflexão na superfície de um material. Com base neste princípio, são fornecidas informações relativamente às propriedades ópticas dos materiais e, ainda, sobre a espessura, a rugosidade e a estrutura dos filmes finos [61].

Os ensaios de elipsometria foram realizados num elipsómetro espectroscópico de modulação de fase *Horiba Jobin Yvon UVISSEL*, ilustrado na Figura 3.6a. A Figura 3.6b mostra a representação esquemática dos componentes existentes num elipsómetro deste tipo bem como das várias etapas por onde passa o feixe luminoso, desde a sua geração até à sua detecção.

Resumidamente, o aparelho em questão é constituído por uma fonte luminosa policromática, sendo a radiação emitida direccionada para um elemento polarizador linear (designado por analisador), onde adquire uma polarização linear, e incide na superfície da amostra. Uma onda linearmente polarizada incidente numa amostra é representada pelas componentes perpendicular, E_{is} , e paralela, E_{ip} , do campo eléctrico. A onda é reflectida pela amostra e adquire uma polarização elíptica, ocorrendo uma alteração na fase e amplitude das duas componentes do campo eléctrico da onda incidente, denominadas após a reflexão de E_{rs} e E_{rp} . A chave desta técnica reside precisamente na medição desta alteração de amplitude e fase, expressa, respectivamente, pelos parâmetros elipsométricos Ψ e Δ . De seguida, a luz passa, ordenadamente, por um elemento modulador foto-elástico, que induz uma mudança periódica do feixe de luz, um elemento polarizador linear (designado por polarizador), um fotomultiplicador, que amplifica a intensidade do feixe de luz, e, por fim, um monocromador, onde o feixe de luz é decomposto nos diversos comprimentos de onda, direccionando-os para o detector onde a sua intensidade é medida. O sinal passa então a ser processado pelo computador, onde são determinadas com precisão as grandezas elipsométricas Ψ e Δ [62].

A equação fundamental da elipsometria resume-se à expressão (3.1) [66]:

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (3.1)$$

Onde r_p e r_s são os coeficientes de reflexão para a luz polarizada paralela e perpendicularmente ao plano de incidência.

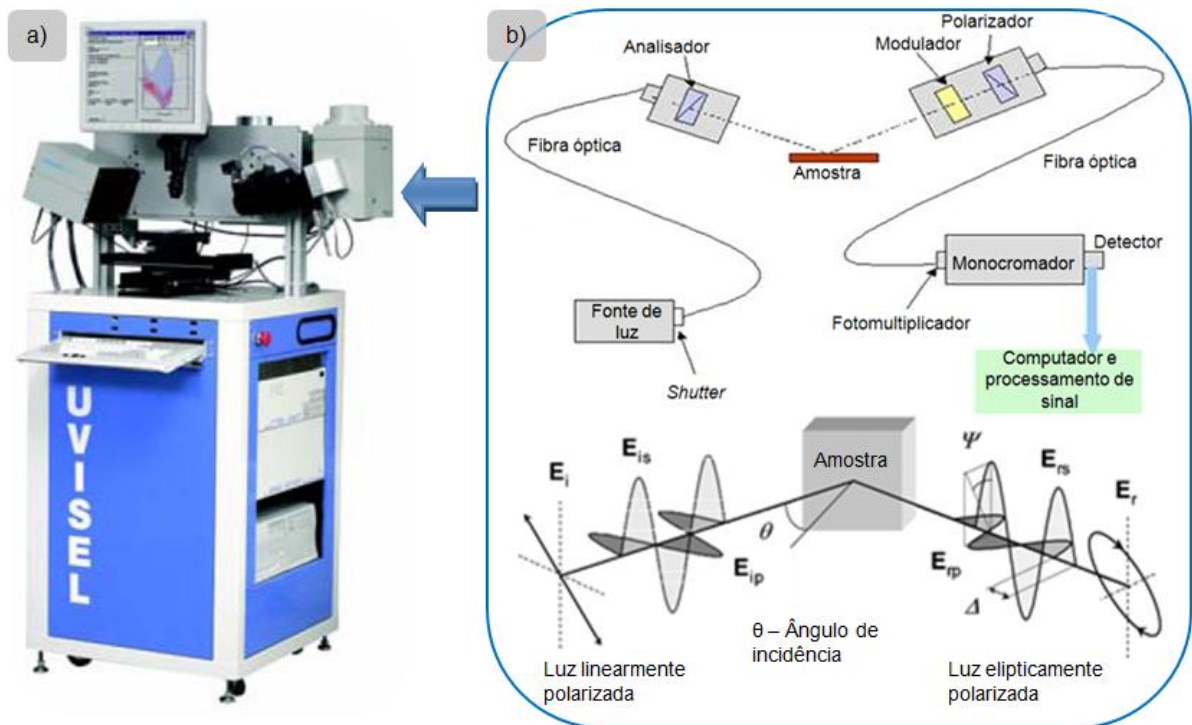


Figura 3.6. a) Elipsómetro espectroscópico de modulação de fase *Horiba Jobin Yvon UVISEL* existente no CENIMAT/I3N [63]. **b)** Esquema dos componentes existentes num elipsómetro espectroscópico de modulação de fase (adaptado de [64]) e do comportamento assumido pelo feixe de luz desde a sua geração até à sua detecção (adaptado de [65]).

Neste trabalho, os dados experimentais foram adquiridos no intervalo de energias compreendido entre 0,59 e 6,49 eV, com um incremento de 0,05 eV e um ângulo de incidência de 70°. A modelação e ajuste dos resultados experimentais foram realizados pelo *software* de aquisição *DeltaPsi2* do equipamento.

Para a determinação das propriedades ópticas e estruturais da película de WO₃ e da sua respectiva espessura é necessário recorrer a um modelo de camadas como o indicado na Figura 3.7, o qual se adequa a este trabalho. Tendo em conta que o vidro é um material transparente na região do visível, a luz reflectida pela amostra tem também a contribuição da interface inferior do vidro, pelo que o modelo foi construído considerando como substrato o vazio associado ao ar sob a amostra. Sobre este substrato estão definidas todas as outras camadas, por ordem, o vidro, que passa a ser a película inferior, a película de WO₃ e na superfície desta uma película constituída por 50% de WO₃ e 50% de vazios para simular a rugosidade superficial do WO₃.

A simulação das propriedades ópticas do WO₃ foi feita com recurso à fórmula de dispersão de Tauc-Lorentz (TL), descrita pela equação (3.2, que apresenta cinco parâmetros variáveis que são ajustados em função das propriedades do filme [66]:

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\varepsilon_2(u)}{u^2 - E^2} du; \quad \varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{AE_0 C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 E^2} \frac{1}{E}, & E \geq E_g \\ 0, & E < E_g \end{cases} \quad (3.2)$$

Onde ε_1 e ε_2 representam, respectivamente, a parte real e imaginária da função dielétrica do modelo de TL em função da energia E . ε_∞ representa a permissividade de alta energia, E_g é o hiato óptico, P é a parte principal do integral de Cauchy e A , E_0 e C representam, respectivamente, a amplitude da oscilação (relacionada com a densidade do material), a energia de ressonância e o factor de amortecimento do oscilador (inversamente proporcional à ordem estrutural).

O parâmetro que define a qualidade do ajuste entre a medida experimental e o modelo é o χ^2 , o qual deve ser minimizado.

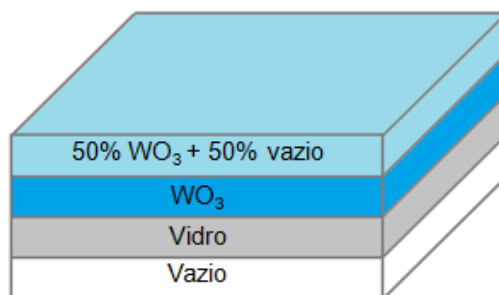


Figura 3.7. Esquema do modelo de camadas utilizado para simular a estrutura de uma amostra constituída por WO₃ sobre vidro.

3.3.3. Difracção de raios-X

A difracção de raios-X (DRX) [67] é uma técnica de caracterização não destrutiva que permite a identificação de fases cristalinas bem como a quantificação de algumas propriedades estruturais (por exemplo, tamanho de grão, composição de fase, orientação preferencial e defeitos na rede cristalina), com base na interacção entre um feixe de raios-X incidente e os electrões dos átomos do material que constitui a amostra.

Basicamente, a técnica consiste na incidência de um feixe monocromático de raios-X na amostra e na detecção dos fotões dos feixes difractados. Quando um feixe de raios-X atinge certos planos cristalográficos em ângulos específicos, as ondas dispersas interferem construtivamente. Logo, num material onde os átomos estejam orientados periodicamente no espaço (característica das estruturas cristalinas), o fenómeno da difracção de raios-X (interferência construtiva) ocorre na situação em que a radiação que incide segundo um determinado ângulo em relação à superfície da amostra (ângulo de Bragg – θ), origina interferências construtivas que acontecem para múltiplos (n) do comprimento de onda (λ), relacionados com o espaçamento entre planos atómicos (d_{hkl}).

Na Figura 3.8a é feito um esquema ilustrativo do fenómeno da difracção de raios-X, o qual é descrito pela lei de Bragg, que se traduz analiticamente na equação (3.4).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.3)$$

O feixe difractado é normalmente expresso através de picos que se destacam da linha de base e são registados num espectro de intensidade em função do ângulo de difracção 2θ , constituindo o padrão difractométrico ou difractograma. Cada composto cristalino apresenta um padrão difractométrico característico, permitindo a sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difractados.

A Figura 3.8b representa exemplos de difractogramas de DRX característicos de materiais que apresentam uma estrutura amorfa e cristalina. No primeiro caso, os raios-X são dispersos em todas as direcções ao incidirem numa substância de estrutura completamente aleatória, sendo os difractogramas típicos de substâncias amorfas geralmente constituídos por bandas largas sem a presença de picos. Por outro lado, os difractogramas de substâncias cristalinas são caracterizados pela existência de vários picos, sendo, nestes casos, possível determinar o tamanho médio da cristalite (D) a partir do pico, através do uso da equação de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.4)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação de raios-X (neste caso, $\lambda_{Cu-K\alpha} = 1,540598 \text{ \AA}$), θ é o ângulo de difracção de Bragg e B é a largura a meia altura do pico de difracção (em radianos).

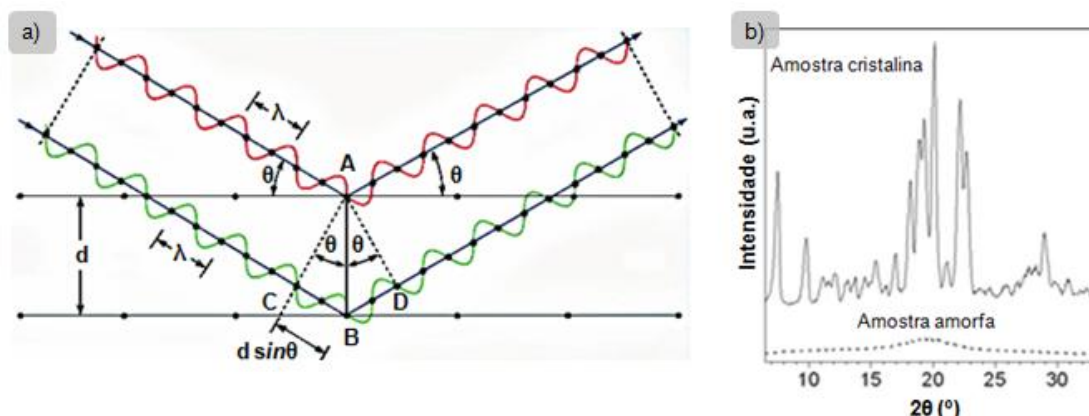


Figura 3.8. a) Representação esquemática do princípio de funcionamento do DRX (lei de Bragg) (adaptado de [68]); b) Difractogramas típicos de materiais cristalinos e amorfos (adaptado de [69]).

As análises de DRX foram realizadas no aparelho *PANalytical X'Pert PRO*, ilustrado na Figura 3.9, com raios X gerados a partir de uma ampola de cobre ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1,540598 \text{ \AA}$), sob uma potência de aceleração de 45 kV e um feixe de corrente de 40 mA. O padrão de difracção foi adquirido para ângulos 2θ entre 10° e 70° , com um incremento angular de $0,02^\circ$.

Foi realizado um recozimento *in-situ* partindo da temperatura ambiente até 500°C , de modo a avaliar as modificações estruturais dos filmes sob a influência da temperatura em tempo real. O tempo de estabilização das amostras na temperatura de medição (RT, 100, 200, 300, 400 e 500°C) foi de 30 minutos.



Figura 3.9. Equipamento de difracção de raios-X *X'Pert PRO* da *PANalytical*, situado no CENIMAT/I3N [70].

3.3.4. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

Para caracterizar quimicamente os materiais utilizados na realização deste trabalho foi utilizado o equipamento *SEM-FIB Cross-Beam Auriga da Zeiss*, instalado no CENIMAT/I3N (Figura 3.10), que permite fazer uma análise elementar e composicional semi-quantitativa medindo a energia e intensidade dos fótons emitidos pela amostra irradiada pelo feixe de electrões.

Em espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) [71], os detectores produzem um sinal proporcional ao número de fótons raios-X detectados na área de incidência do feixe. Visto que cada elemento emite um espectro de raios-X característico, por computação do sinal e comparação com referências bem estabelecidas, é extrapolada a concentração relativa de cada elemento atómico presente na amostra. Efectuando milhares de varrimentos sobre uma determinada zona da amostra, os detectores formam um mapa espacial dos elementos constituintes da amostra, sendo os resultados dispostos num espectro de contagens em função da energia de raios-X [72].

Esta técnica está limitada a elementos de número atómico superior a 5, de modo que somente elementos mais pesados que o boro são detectados [72]. Tendo em conta que se pretende incorporar lítio nos filmes de WO_3 e sendo o lítio um elemento leve ($Z_{\text{Lítio}}=3 < Z_{\text{Boro}}=5$) não é possível a sua

detecção por esta técnica, pelo que se torna complicado provar que realmente ficou incorporado na rede do WO_3 . Por outro lado, visto que ao longo deste estudo foram utilizados compostos que contêm lítio, como o LiAlF_4 e Li_2O , a detecção dos restantes elementos (por exemplo, alumínio - Al e flúor - F no caso do LiAlF_4) pode indicar a potencial presença de lítio. No caso do Li_2O , não se consegue averiguar a presença de lítio nos filmes de WO_3 , visto que o oxigénio é um elemento comum que se encontra presente tanto no substrato em que o filme se encontra depositado bem como nos próprios óxidos utilizados.

Para a obtenção dos espectros EDS dos materiais estudados utilizou-se um detector *Oxford INCA x-act* com uma tensão de aceleração de 15 kV e uma abertura de diafragma de 60 μm . As amostras analisadas por EDS foram revestidas com uma fina camada nanométrica de irídio, de forma a tornar a superfície condutora.



Figura 3.10. Equipamento Carl Zeiss AURIGA Crossbeam SEM-FIB [73].

3.3.5. Caracterização electroquímica e electro-óptica

Tendo em conta que a base do electrocromismo acenta na mudança das propriedades ópticas por meio de reacções redox desencadeadas por um estímulo eléctrico externo [12], uma forma de estudar os filmes EC passa por recorrer a medidas electroquímicas e electro-ópticas. Na primeira categoria de medidas insere-se a voltametria cíclica e a cronocoulometria, que foram empregues neste trabalho. No que respeita à caracterização electro-óptica, realizaram-se medidas de cronoespectroscopia conjugadas com espectroscopia VIS-NIR em transmissão para averiguar as alterações de coloração dos filmes quando sujeitos a um potencial eléctrico.

A montagem experimental feita para a realização destas medidas é a ilustrada na Figura 3.11. De modo a evitar a influência da luz ambiente nas medidas, a célula electroquímica foi instalada no interior de uma caixa escura.

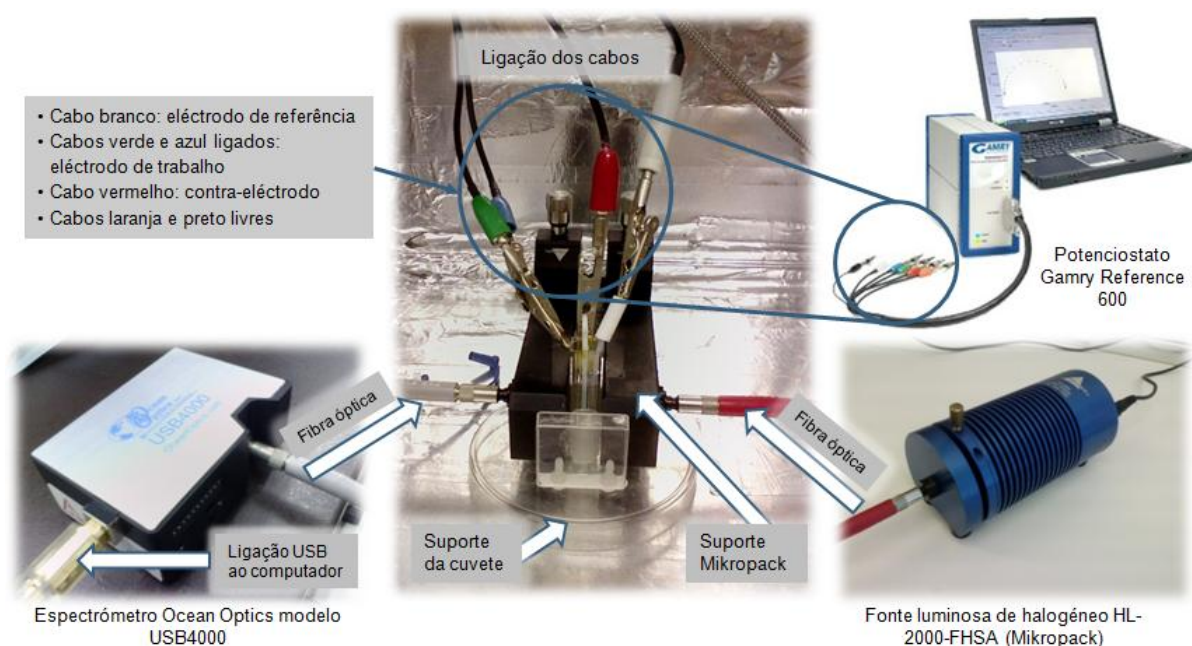


Figura 3.11. Montagem experimental para a realização das medidas electroquímicas e electro-ópticas.

A Figura 3.12 ilustra a célula electroquímica utilizada neste trabalho, que consiste numa cuvete (*Roth P949*, polimetilmetacrilato - PMMA), com 1 cm de caminho óptico, onde se insere o electrólito, o eléctrodo de referência (neste caso, prata/ cloreto de prata - Ag/AgCl) e um suporte que prende o contra-eléctrodo (fio de platina) e o eléctrodo de trabalho (filme depositado sobre ITO), que deve ter dimensões específicas ($2,3 \times 0,8 \text{ cm}^2$) e deve estar mergulhado no electrólito até 1,8 cm da sua altura, de modo a não haver contacto do electrólito com o ITO, o que corresponde a uma área de contacto com o electrólito de $1,44 \text{ cm}^2$. O electrólito utilizado consiste numa solução de 0,5M de perclorato de lítio (*Sigma-Aldrich*, pureza > 98%, LiClO_4) dissolvido em propileno-carbonato (*Sigma-Aldrich*, pureza de 99%, PC).

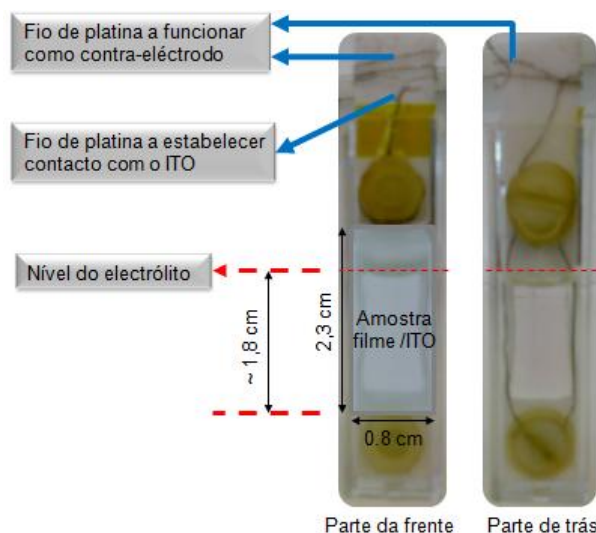


Figura 3.12. Montagem feita para a célula electroquímica que consiste numa cuvete com 1 cm de caminho óptico, onde se insere o electrólito, o contra-eléctrodo e os eléctrodos de referência e de trabalho.

• Caracterização electroquímica

Relativamente à caracterização electroquímica dos nanofilmes à base de WO_3 , procedeu-se à realização de medidas de voltametria cíclica e cronocoulometria com recurso ao potenciostato *Gamry Reference 600*, que controla a corrente que circula na célula entre o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo, ajustando-a de modo a manter a diferença de potencial entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência.

A voltametria cíclica [74] foi empregue no sentido de avaliar a estabilidade das amostras. Esta técnica electroquímica consiste na aplicação de um varrimento linear cíclico de potencial a um eléctrodo de trabalho, com variação contínua no tempo, registando-se a corrente eléctrica obtida em função da tensão aplicada. A resposta obtida traduz-se num voltamograma cíclico (corrente vs. tensão), como o ilustrado na Figura 3.13a, a partir do qual é possível caracterizar a natureza de processos interfaciais e obter informação relativa a processos de oxidação ou de redução de espécies electroactivas na superfície do eléctrodo de trabalho [75].

Efectuaram-se medidas de voltametria cíclica à temperatura ambiente, com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s e um passo de 2 mV, durante cinco ciclos. O varrimento teve início em 0 V (vs. Ag/AgCl), deslocando-se primeiramente em direcção a potenciais negativos até -1 V (vs. Ag/AgCl), sendo seguidamente invertido o sentido do varrimento até 1 V (vs. Ag/AgCl). Um ciclo fica concluído quando o varrimento regressa a 0 V (vs. Ag/AgCl).

A técnica de cronocoulometria [76] baseia-se na resposta de um sistema electroquímico a uma perturbação gerada por um pulso de tensão, que envolve a medição da carga eléctrica em função do tempo (Figura 3.13b).

Efectuaram-se as medidas de cronocoulometria, fazendo um ciclo de coloração/ descoloração com um varrimento de 0,001 segundos. Para a coloração do filme, a tensão de partida foi de 1 V (vs. Ag/AgCl), tendo permanecido neste valor durante 80 segundos, sendo, seguidamente, a tensão invertida para -1 V (vs. Ag/AgCl), durante 80 segundos. Na descoloração do filme, as tensões inicial e final foram de -1 V e 1 V (vs. Ag/AgCl), permanecendo em cada patamar durante 80 segundos.

Os dados obtidos fornecem informações relativamente à quantidade de carga inserida na rede do WO_3 , aquando a coloração do filme, sendo este valor posteriormente utilizado para efeitos de cálculo da eficiência de coloração.

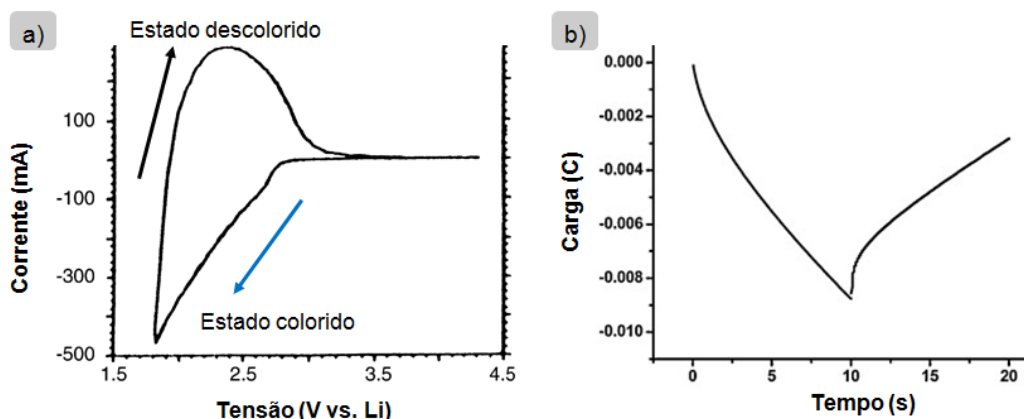


Figura 3.13. a) Exemplo de um voltamograma cíclico obtido a uma velocidade de varrimento de 20 mV/s para um filme de WO_3 com 250 nm de espessura numa solução electrolítica de $\text{LiClO}_4:\text{PC}$ (adaptado de [19]); **b)** Exemplo de uma curva de cronocoulometria obtida para filmes de WO_3 a um potencial de ± 1 V (vs. eléctrodo saturado de calomelano, em inglês, *saturated calomel electrode* – SCE) (adaptado de [77]).

• Caracterização electro-óptica

Foram realizadas medidas de cronoespectroscopia e de espectroscopia VIS-NIR de transmissão através do espectrofotómetro *Ocean Optics UBS4000* na gama de comprimentos de onda situada entre 400 e 1000 nm, sendo o potencial eléctrico controlado pelo potenciostato *Gamry Reference 600*. Previamente à obtenção dos espectros, efectuou-se a linha de base, tendo sido utilizada como amostra de referência uma amostra de ITO (comercial) sem filme depositado, recorrendo à célula electroquímica da Figura 3.12.

Os espectros de transmitância dos filmes foram obtidos após deposição e nos estados colorido e descolorido. Para tal efeito, a medida teve início a um potencial de repouso de 0 V por 10 segundos, sendo, seguidamente, aplicado um ciclo de tensão com uma onda quadrada de -1 V a 1 V (vs. Ag/AgCl), para coloração e descoloração dos filmes EC, respectivamente. Foi aplicada uma diferença de potencial de -1 V (vs. Ag/AgCl) durante 80 segundos, permanecendo neste patamar durante mais 80 segundos antes de se inverter o sinal da diferença de potencial aplicada para descoloração do filme. O tempo de permanência neste último patamar foi também de 80 segundos. Os espectros de transmitância foram obtidos no final de cada etapa. Simultaneamente, obteve-se a variação temporal da transmitância, durante a transição entre os estados colorido e descolorido, para o comprimento de onda correspondente à região do VIS com maior sensibilidade para o olho humano (550 nm).

A Figura 3.14 ilustra o tipo de resposta normalmente obtido para um filme EC, durante a alteração das suas propriedades ópticas, aquando a aplicação de uma diferença de potencial por um determinado período de tempo.

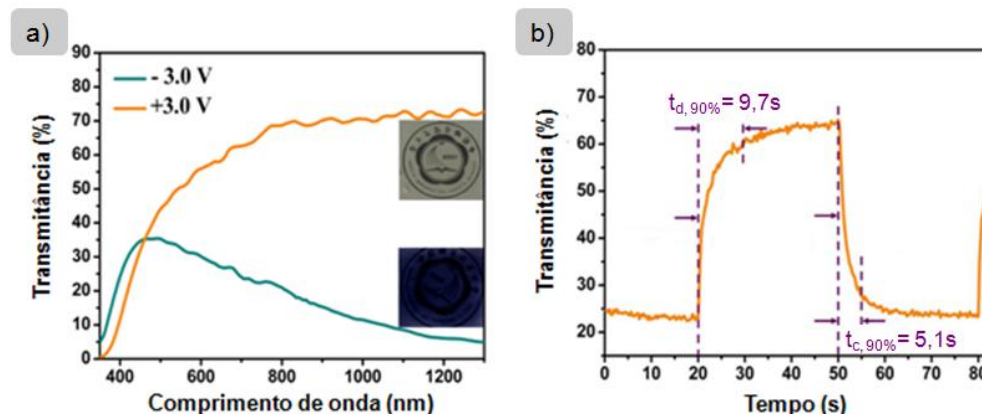


Figura 3.14. a) Exemplos de espectros de transmitância obtidos para nanofilmes à base de WO_3 nos estados colorido e descolorido a -3 V e 3 V, respectivamente; b) Exemplo de uma curva de crono-espectroscopia de transmissão obtida durante a coloração/ descoloração de nanofilmes à base de WO_3 , para um comprimento de onda de 700 nm, sob um potencial de ± 3 V, durante 30 segundos. t_c e t_d denotam, respectivamente, o tempo de coloração e descoloração. Adaptado de [78]

Adicionalmente, realizaram-se medidas de crono-espectroscopia de transmissão durante a realização do estudo do tempo de vida (em ciclos) dos filmes, os quais foram sujeitos a 50 ciclos contínuos de coloração/ descoloração, tendo sido seleccionadas para este estudo as amostras que exibiram melhor comportamento EC, dentro de cada categoria (WO_3 , $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$, $\text{WO}_3 + \text{LiNbO}_3$ e $\text{WO}_3 + \text{Li}_2\text{O}$), obtidas por diferentes técnicas de deposição. Um ciclo de coloração/ descoloração consiste em aplicar primeiramente uma diferença de potencial de 1 V (vs. Ag/AgCl), durante 80 segundos, sendo posteriormente invertido o sinal de tensão para -1 V, durante 80 segundos.

Por meio desta associação de técnicas, torna-se possível obter informações como a densidade óptica, o tempo de resposta (definido como o tempo necessário para a mudança de coloração entre 10% e 90% do valor da variação total de transmitância) e estimar o tempo de vida.

3.4. Incorporação de nanofilmes à base de WO_3 em ECTFTs e sua caracterização

A produção de ECTFTs envolve a deposição ordenada de diferentes camadas, como sejam os eléctrodos, o semiconductor à base de um material EC e, por fim, o dieléctrico. De modo a conseguir a configuração desejada para os dispositivos, foi necessário definir a geometria de cada uma dessas camadas, através de fotolitografia e de processos de *lift-off*. O processo de desenvolvimento e caracterização dos ECTFTs é descrito seguidamente.

3.4.1. Fotolitografia

A fotolitografia, também referida na literatura como litografia óptica, é um processo utilizado na microfabricação e produção de microcircuitos que permite a definição de estruturas e de padrões geométricos, com excelente reprodutibilidade de forma e dimensão ao longo do substrato, a partir de uma máscara, por meio da incidência de radiação UV que incide numa substância fotossensível (fotoreسته) depositada sobre o substrato [46][79].

Um processo litográfico inicia-se com o revestimento da superfície do substrato (neste caso, vidro *corning*) com uma camada de fotoreسته (neste caso, fotoreسته positivo AZ 6612). Tendo em conta que o fotoreسته é sensível à radiação UV, o processo foi realizado num local iluminado com luz amarela que filtra os comprimentos de onda inferiores a 500 nm, de modo a não haver interacção com o fotoreسته.

A aplicação do fotoreسته foi feita com o auxílio de um *spinner Headway Research, Inc PWM32* (Figura 3.15a), que consiste num prato giratório capaz de atingir milhares de rotações por minuto (rpm), onde é fixado o substrato sob a acção de vácuo. O fotoreسته foi espalhado pela superfície do substrato, primeiramente, a uma velocidade de 3000 rpm durante 10 segundos, sendo depois alterada para 4000 rpm durante 20 segundos, de modo a ser removido o excesso e, assim, se obter uma película de fotoreسته com uma boa aderência e uniformidade ao longo do substrato.

Visto que o fotoresiste é constituído por solventes há a necessidade de adicionar uma etapa de secagem (*softbake*), de modo a evaporar o solvente e, assim, formar uma película sólida. O processo de secagem do fotoresiste decorreu numa placa de aquecimento a uma temperatura de 115°C, durante 1 minuto e 15 segundos.

Seguem-se as etapas de alinhamento e exposição da máscara que contém o padrão que se pretende transferir, que são, provavelmente, as fases mais críticas de todo o processo litográfico. Estas etapas foram realizadas num alinhador de máscaras *Karl Suss MA6* (Figura 3.15b), que permite alinhar a máscara com o substrato e expor o fotoresiste à radiação UV. O alinhamento foi feito em modo de proximidade durante 3,5 segundos.



Figura 3.15. a) *Spinner* e b) alinhador de máscaras *Karl Suss MA6* localizados na zona amarela da câmara limpa do CEMOP/UNINOVA.

Depois de sensibilizado o fotoresiste, procedeu-se à revelação do padrão impresso, podendo surgir duas situações consoante o tipo de fotoresiste. Neste caso, tratando-se de um fotoresiste positivo, o padrão definido na superfície do substrato é idêntico ao padrão da máscara, visto que, quando exposto à luz, as ligações entre as cadeias poliméricas do fotoresiste são desfeitas originando um polímero de menor peso molecular e mais solúvel, sendo as áreas expostas à radiação UV removidas aquando da revelação. A revelação do padrão impresso foi feita por intermédio de uma solução de hidróxido de tetrametilamónia (revelador *AZ 726 MIF*), na qual se mergulhou o substrato, que seguidamente foi limpo em água ultra-pura e seco com jacto de azoto.

Tendo sido definido o padrão na superfície do substrato, podem-se seguir dois caminhos: procede-se à remoção do fotoresiste com acetona após a erosão das áreas expostas ou, alternativamente, depois da deposição de um filme fino. Neste trabalho, optou-se pela segunda opção, que se trata de uma vertente da fotolitografia conhecida por *lift-off*.

A Figura 3.16 ilustra de forma sucinta as várias etapas de um processo litográfico, anteriormente descritas, sendo feita uma distinção entre um processo de fotolitografia pelo método convencional e por *lift-off*.

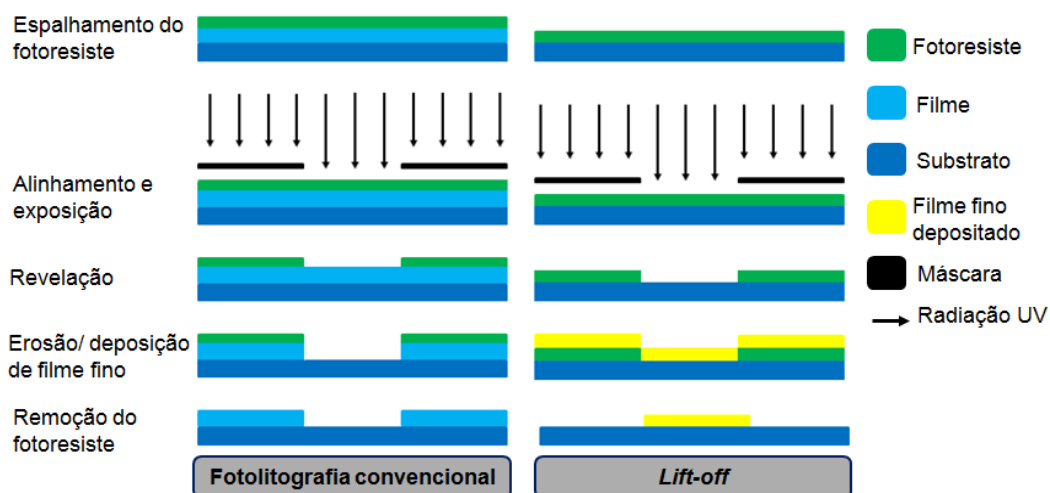


Figura 3.16. Esquema ilustrativo do processo de fotolitografia convencional e por *lift-off*.

No desenvolvimento dos dispositivos, este procedimento foi repetido duas vezes, de modo a se definir primeiramente o padrão da camada dos contactos de porta, fonte e dreno, que se baseia num TCO (neste caso, IZO) e da camada semicondutora à base de um material EC (neste caso, de WO_3 ou WO_3 pré-litiado). Para definição do padrão pretendido para cada camada, utilizaram-se as máscaras ilustradas na Figura 3.17.

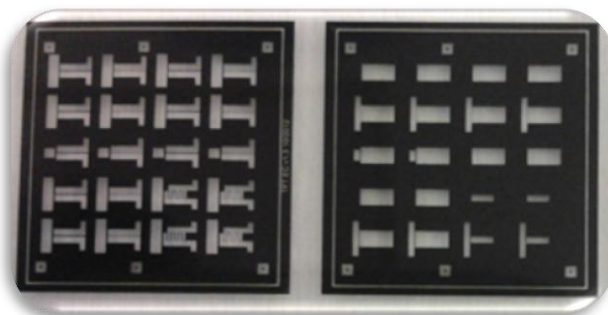


Figura 3.17. Máscaras de 2,5 cm x 2,5 cm utilizadas na padronização das diferentes camadas dos ECTFTs desenvolvido: contactos de porta, fonte e dreno (à esquerda) e semicondutora (à direita).

Relativamente à obtenção da primeira camada do dispositivo, o IZO foi depositado sobre o substrato por pulverização catódica de RF assistida por magnetrão recorrendo a um sistema de deposição desenvolvido no CEMOP/UNINOVA (Figura 3.18). Foi utilizado um alvo de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ fornecido pela SCM, com 3" de diâmetro, uma composição de 89,3:10,7 wt% e uma pureza de 99,99%, que se manteve a uma distância do substrato de 15 cm no interior da câmara de deposição. As condições de deposição utilizadas para a deposição do IZO foram as indicadas na Tabela 3.6.

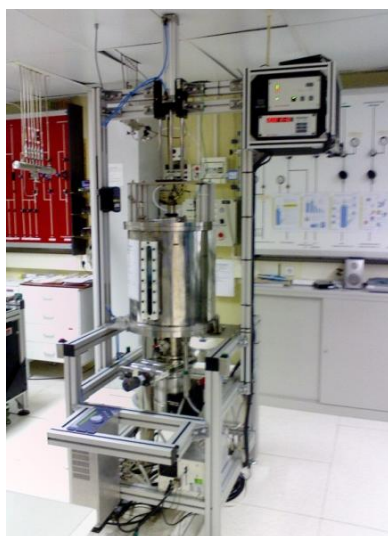


Figura 3.18. Sistema de deposição por pulverização catódica utilizado para deposição do IZO, existente na câmara limpa do CEMOP/UNINOVA.

Tabela 3.6. Condições de deposição do IZO por pulverização catódica de RF assistida por magnetrão.

Material	Pressão de base (mbar)	Pressão de inserção de O_2 (mbar)	Pressão de inserção de O_2+Ar (mbar)	Pressão de deposição (mbar)
IZO	$2,1 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$	2×10^{-3}	$2,1 \times 10^{-3}$
Potência de RF (W)	Potência reflexa (W)	DC-Bias (V)	Tempo de limpeza (min)	t_{dep} (min)
75	1	-212	10	45

Com base nos estudos realizados no decorrer deste trabalho e de acordo com as condições de deposição que conduziram à obtenção de filmes com bom comportamento EC, foi seleccionado o

material EC para servir como camada semicondutora do ECTFT. Optou-se pela deposição de WO_3 + LiAlF_4 por pulverização catódica, no sistema de deposição *Pfeiffer Classic 500*. Para este propósito, foram utilizados alvos cerâmicos de WO_3 (*Plasmaterials*, 3" de diâmetro, 99,9% de pureza) e LiAlF_4 (*SCM*, 3" de diâmetro, 99,99% de pureza), os quais foram mantidos a uma distância de 10 cm do substrato. A deposição decorreu segundo as condições indicadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Condições de deposição utilizadas para a obtenção de nanofilmes de WO_3 + LiAlF_4 por pulverização catódica.

Material	Pressão de base (mbar)	Pressão de inserção de O_2 (mbar)	Pressão de inserção de O_2 +Ar (mbar)	Pressão de deposição (mbar)	Fluxo de O_2 (sccm)
WO_3 + LiAlF_4	$1,1 \times 10^{-6}$	$2,7 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-3}$	$5,6 \times 10^{-3}$	18,3
Fluxo de Ar (sccm)	Potência de RF $\text{WO}_3/\text{LiAlF}_4$ (W)	Potência reflexa $\text{WO}_3/\text{LiAlF}_4$ (W)	DC-Bias $\text{WO}_3/\text{LiAlF}_4$ (V)	Tempo de limpeza (min)	t_{dep} (min)
83,1	150/ 75	1/0	-199/ - 335 a -434	20	50

Adicionalmente, para um melhor entendimento da contribuição da pré-litiação do WO_3 na performance do ECTFT desenvolvido, fabricou-se um dispositivo de referência em que a camada semicondutora é constituída unicamente por WO_3 . Neste último caso, a camada semicondutora foi obtida por pulverização catódica, a partir de um alvo cerâmico de WO_3 (*Plasmaterials*, 3" de diâmetro, 99,9% de pureza), que foi mantido a uma distância de 10 cm do substrato. A deposição decorreu segundo as condições indicadas na Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Condições de deposição utilizadas para a obtenção de nanofilmes de WO_3 por pulverização catódica.

Material	Pressão de base (mbar)	Pressão de inserção de O_2 (mbar)	Pressão de inserção de O_2 +Ar (mbar)	Pressão de deposição (mbar)	Fluxo de O_2 (sccm)
WO_3	$1,1 \times 10^{-6}$	$2,7 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-3}$	$5,6 \times 10^{-3}$	17
Fluxo de Ar (sccm)	Potência de RF (W)	Potência reflexa (W)	DC-Bias (V)	Tempo de limpeza (min)	t_{dep} (min)
85	150	0	-199	15	20

Por fim, sobre a camada EC foi colocada uma gota de solução electrolítica polimérica com iões de lítio incorporados, desenvolvida noutros projectos em curso no CENIMAT/I3N na área dos dispositivos EC. A partir desta solução obtém-se uma película sólida sobre a superfície da camada EC obtendo-se, por fim, um dispositivo no estado sólido com uma configuração planar. A Figura 3.19 serve como exemplo ilustrativo da configuração dos ECTFTs produzidos.

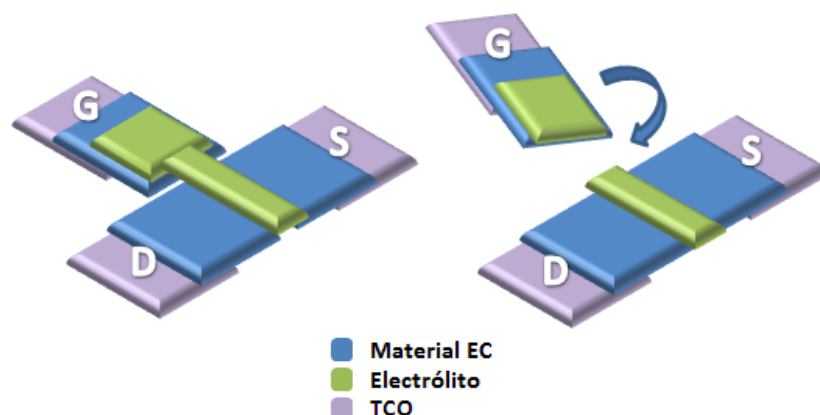


Figura 3.19. Exemplo ilustrativo da configuração adoptada para os dispositivos produzidos: ECTFTs laterais (à esquerda) e verticais (à direita). G – porta (gate), D – dreno, S – fonte (source).

3.4.2. Caracterização eléctrica dos ECTFTs desenvolvidos

Tal como foi descrito detalhadamente na secção 2.7.2, para estudo do comportamento eléctrico exibido pelos dispositivos produzidos obtiveram-se as suas curvas características de transferência. Para este fim, foi utilizado o analisador de parâmetros semicondutores *Keithley 4200-SCS* (Figura 3.20a) que se encontra ligado ao microprovador *Janis ST 500* (Figura 3.20b).

As curvas de transferência foram obtidas fazendo um duplo varrimento com um passo de 2 mV, que teve início em -4 V, deslocando-se primeiramente em direcção a potenciais positivos até 4 V, sendo seguidamente invertido o sentido do varrimento da tensão V_{GS} até -4 V. Aplicou-se uma tensão V_{DS} de 2 V e variou-se o tempo do varrimento (0,5, 1, 2 e 5 segundos).



Figura 3.20. Equipamentos utilizados para caracterização eléctrica dos dispositivos desenvolvidos: **a)** *Keithley 4200-SCS* [80] e **b)** *Janis ST 500* [81].

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo serão expostos os resultados respeitantes à caracterização dos filmes finos produzidos à temperatura ambiente por técnicas PVD, ao nível das suas propriedades ópticas, estruturais, composicionais, electroquímicas e electrocrómicas. Primeiramente, será discutida a importância que exerce a realização de um pré-tratamento superficial sobre a qualidade dos filmes obtidos. Seguidamente, serão descritos os resultados obtidos para os nanofilmes de WO_3 e, numa segunda parte, serão comparados estes resultados com os obtidos para os nanofilmes de WO_3 pré-litiados. Por fim, apresentam-se os resultados referentes à caracterização eléctrica dos ECTFTs produzidos, sendo feita uma comparação entre ECTFTs com WO_3 e WO_3 pré-litiado.

4.1. Efeito do tratamento superficial pré-processamento

Tal como foi explicado anteriormente na secção 3.1, os cuidados prévios a ter na preparação dos substratos assumem um papel fundamental na redução da contaminação dos filmes finos, que afecta directamente as suas propriedades bem como a qualidade da adesão interfacial entre diferentes camadas. Assim, a adição de uma etapa de tratamento superficial aos substratos após a sua limpeza pode revelar-se em alguns casos necessária, senão mesmo imprescindível.

Relativamente à eficácia do tratamento superficial por UV- O_3 aplicado aos substratos direccionados para deposição de filmes por ETR, este mostrou-se eficaz no que respeita à optimização da adesão da camada EC ao substrato, sendo mesmo vital no caso dos filmes de WO_3 pré-litiados. Por outro lado, este pré-tratamento revelou-se desnecessário no caso dos filmes obtidos por pulverização catódica. Deste modo, serão seguidamente apresentados os resultados dos filmes que apresentam uma boa qualidade de adesão e que, portanto, se mostram adequados para estudo

4.2. Propriedades dos filmes de WO_3

4.2.1. Influência dos parâmetros de processamento na espessura e razão de crescimento dos filmes finos

Com o fim de se determinar a espessura bem como a razão de crescimento dos filmes produzidos, foram efectuados cinco varrimentos em cada amostra, tendo sido calculada a espessura média para cada uma delas. Para este propósito foram utilizados os filmes de WO_3 depositados sobre substratos de vidro normal ou vidro *corning* de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$.

A Tabela 4.1 resume os resultados obtidos para os nanofilmes de WO_3 obtidos por diferentes técnicas PVD (secção 3.2), variando alguns parâmetros de processamento, sendo os mais relevantes o tempo de deposição, a corrente e a distância entre o alvo e o substrato. Os dois últimos parâmetros foram controlados, respectivamente, nas deposições realizadas por ETR e pulverização catódica, enquanto o primeiro parâmetro foi controlado nas duas técnicas de deposição.

Em primeiro lugar, é conveniente referir que os filmes depositados são transparentes, normalmente com um ligeiro tom amarelado, no entanto, a sua tonalidade pode variar entre tons verdes, roxos ou mesmo azuis consoante a espessura do filme.

No geral, independentemente da técnica de deposição aplicada, os filmes de WO_3 apresentam uma espessura uniforme ao longo do varrimento. Adicionalmente, observa-se um aumento da espessura com o incremento do tempo de deposição, para uma razão de crescimento constante.

A razão de crescimento determinada por perfilometria para os filmes processados por ETR revela-se um parâmetro pouco estável e, portanto difícil de ser controlado durante a deposição, tendo em conta que oscila muito (0,28-0,74 nm/s), havendo necessidade de aumentar a corrente aplicada para permanecer no valor pretendido. Por outro lado, este parâmetro revela-se bastante uniforme no caso dos filmes obtidos por pulverização catódica, oscilando entre 0,06-0,09 nm/s, o que proporciona uma deposição bastante regular e reprodutível, para condições de processamento idênticas. Para comprovar este facto e assim apurar a reprodutibilidade do processo, realizaram-se cinco deposições em condições idênticas, com base no estudo realizado para a obtenção de filmes de WO_3 destinados a uma posterior etapa de recozimento. Averigou-se que a espessura dos filmes oscilou aproximadamente entre 120 e 150 nm, o que corresponde a uma razão de crescimento compreendida entre 0,09 e 0,10 nm/s, demonstrando que as deposições por pulverização catódica são bastante reprodutíveis.

É ainda de notar que a razão de crescimento dos filmes obtidos por pulverização catódica é razoavelmente inferior em comparação com os processados por ETR, havendo por isso necessidade

de tempos de deposição mais alargados, o que representa uma desvantagem em termos de produtividade.

Relativamente à influência da distância mantida entre o alvo e o substrato sobre a espessura dos filmes processados por pulverização catódica para o mesmo tempo de deposição, nota-se que para menores distâncias os filmes apresentam menor espessura, havendo um ganho, de um modo geral, em cerca de 10-30 nm na espessura dos filmes obtidos para uma distância superior.

Tabela 4.1. Espessura e razão de crescimento dos nanofilmes de WO₃ obtidos por diferentes técnicas PVD.

Amostra	Espessura (nm)	Razão de crescimento (nm/s)
AA1	67	0,28
AA2	131	0,40
AA3	235	0,60
AA4	354	0,74
CA1	79	0,09
CA2	131	0,09
CA3	214	0,07
CA4	55	0,06
CA5	101	0,07
CA6	206	0,08

4.2.2. Caracterização óptica e estrutural

A Tabela 4.2 resume os parâmetros extraídos da modelação dos resultados de EE pela dispersão de TL para os filmes de WO₃ obtidos por diferentes técnicas PVD, onde é possível verificar-se que o modelo proposto apresenta um bom ajuste aos resultados experimentais, como se pode confirmar pelo baixo valor de χ^2 . Os parâmetros A e C obtidos foram representados graficamente em função da espessura das amostras (Figura 4.1a-b).

Tabela 4.2. Parâmetros obtidos por modelação dos resultados de EE pela dispersão de TL para filmes de WO₃ depositados por diferentes técnicas PVD.

Amostra	Rugosidade (nm)	χ^2
AA1	1,43	1,30
AA2	1,80	1,35
AA3	2,17	0,92
AA4	2,16	1,59
CA1	4,07	0,65
CA2	3,66	0,47
CA3	3,51	1,55
CA4	4,12	0,82
CA5	5,58	0,70
CA6	2,95	0,68

De um modo geral, a rugosidade dos filmes revela-se muito pequena em comparação com a espessura total dos mesmos. Analisando os filmes processados por ETR, pode-se verificar que a rugosidade aumenta tendencialmente com a espessura dos mesmos, contrariamente aos filmes obtidos por pulverização catódica, mantendo a mesma distância entre o alvo e o substrato, que aparentam apresentar a tendência inversa. Fazendo uma comparação entre os filmes de WO₃ obtidos por diferentes técnicas PVD, verifica-se que as amostras processadas por pulverização catódica são mais rugosas, o que se pode traduzir no aumento da área de contacto com o electrólito e, portanto, na melhoria dos processos de intercalação/ desintercalação dos iões na camada EC.

Como se pode verificar pela Figura 4.1a-b, os parâmetros A e C da dispersão de TL variam consoante a espessura dos filmes, as condições de processamento e a técnica de deposição adoptada.

O parâmetro C aumenta com a diminuição da espessura dos filmes depositados por ETR, o que indica a diminuição da ordem estrutural. Também o parâmetro A, relacionado com a densidade do material, apresenta esta tendência. Em suma, o aumento da espessura proporciona a obtenção de filmes com maior organização estrutural a curta distância e mais porosos.

Por outro lado, no caso dos filmes obtidos por pulverização catódica, estes dois parâmetros variam de forma muito distinta consoante a distância d_{as} mantida durante a deposição e a espessura do filme, não sendo os resultados conclusivos. No entanto, o aumento da espessura do filme aparenta conduzir à obtenção de filmes mais densos e com menor ordem a curta distância.

Fazendo uma comparação entre diferentes amostras obtidas por diferentes processos PVD, mas com espessura o mais similar possível, nota-se que, de um modo geral, os filmes depositados por pulverização catódica são mais compactos e apresentam uma maior desorganização estrutural com o incremento da espessura.

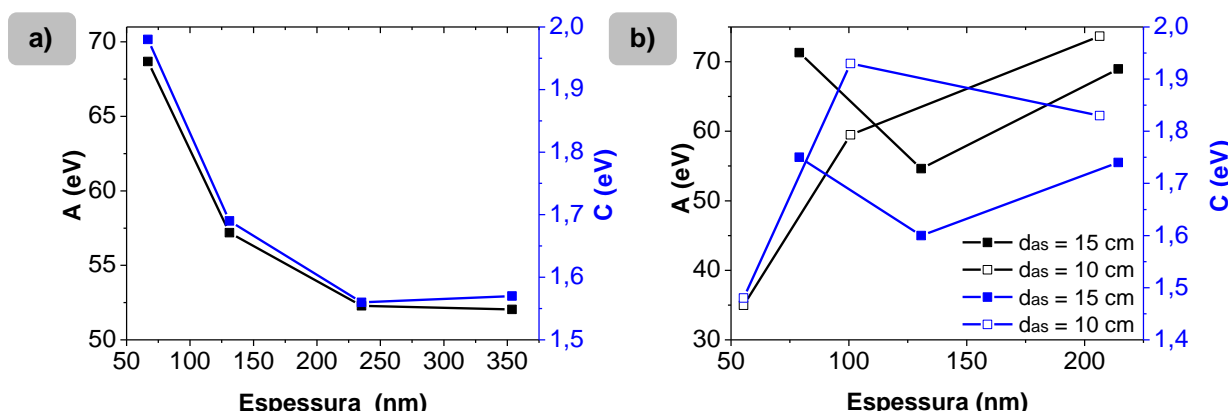


Figura 4.1. Variação dos parâmetros A e C em função da espessura, para filmes de WO₃ obtidos por ETR (a) e pulverização catódica (b).

Adicionalmente, estudou-se o efeito da temperatura de recozimento nos parâmetros A e C da dispersão de TL. A modelação dos resultados de EE conduziu aos resultados apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Parâmetros obtidos por modelação dos resultados de EE pela dispersão de TL para filmes de WO₃ depositados por pulverização catódica e posteriormente recozidos a diferentes temperaturas.

Amostra	Rugosidade (nm)	χ^2
CA7_C100	3,34	0,80
CA8_C200	3,22	0,81
CA9_C300	12,80	4,80
CA10_C400	3,48	0,82
CA11_C500	0,72	1,00

Em primeiro lugar, é possível verificar-se que o modelo proposto apresenta um bom ajuste aos resultados experimentais para os filmes recozidos a 100 °C e 200 °C, como se pode confirmar pelo baixo valor de χ^2 . Para estas temperaturas, a rugosidade dos filmes mantém-se praticamente inalterada. Segundo Rao et al [82], o tamanho da cristalite bem como a rugosidade superficial dos filmes tem a tendência de aumentar com a temperatura de recozimento.

Para os filmes recozidos a 300°C não se verificou um bom ajuste entre os resultados e o modelo, devido à modificação das propriedades estruturais do WO₃ que transita gradualmente de uma estrutura amorfa para uma estrutura cristalina. Deste modo, conclui-se que o modelo utilizado não é adequado para filmes recozidos a partir de 300 °C.

Representou-se graficamente os valores obtidos para os parâmetros A e C em função da temperatura de recozimento (Figura 4.2), compreendida entre 100 e 300 °C. Neste intervalo de temperaturas, observa-se um aumento da densidade e pouca variação da ordem estrutural até 200°C.

O comportamento evidenciado para uma temperatura de recozimento de 300 °C pode ser justificado com base nos resultados de DRX (secção 4.2.3). Como os resultados de DRX demonstram, os filmes de WO₃ depositados por pulverização catódica revelam-se cristalinos quando recozidos a 400 °C, sendo amorfos para temperaturas inferiores. Kamal et al [83] verificou que mesmo os filmes que apresentam uma estrutura amorfa revelam a presença de nanocristalites dispersas na matriz amorfa. O aumento da temperatura de recozimento despoleta o aumento do número de cristalites, tendo menos influência no tamanho das mesmas.

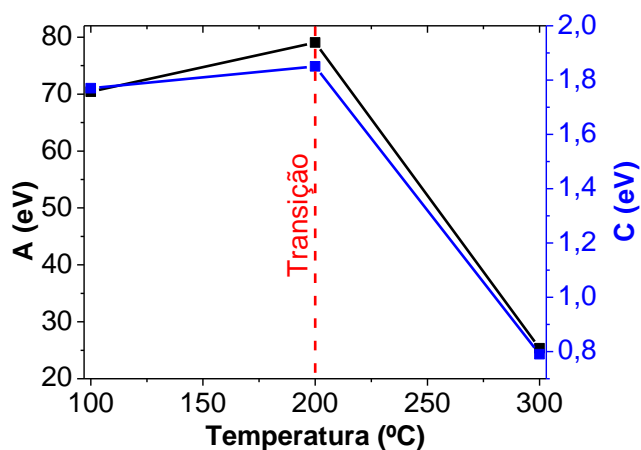


Figura 4.2. Variação dos parâmetros A e C com a temperatura de recozimento.

4.2.3. Caracterização estrutural

O efeito da temperatura de recozimento nas propriedades estruturais dos filmes de WO₃ foi estudado através de ensaios de DRX, tendo sido testados os filmes depositados sobre vidro *corning*. Para acompanhamento da evolução estrutural dos filmes de WO₃ foi realizado um recozimento *in-situ*. Ainda de referir que todos os filmes apresentados nesta dissertação foram depositados sem um aquecimento intencional do substrato, sendo esta condição comumente designada por temperatura ambiente.

Na Figura 4.3a-b são apresentados os difractogramas dos filmes de WO₃ obtidos por ETR e pulverização catódica.

Como se verificou nos difractogramas do filme de WO₃ obtido por ETR são visíveis três picos situados, aproximadamente, em $2\theta = 39,5^\circ$, 46° e 68° , correspondentes à platina (Pt) que está presente no suporte onde a amostra é colocada para testar.

Nos difractogramas apresentados não se observam picos de difracção associados ao WO₃ para temperaturas de recozimento inferiores a 300°C (inclusive), o que demonstra que os filmes são amorfos para esta gama de temperaturas. Observa-se uma bossa ampla centrada aproximadamente em $2\theta = 24^\circ$ associada à natureza desordenada do filme [83].

De acordo com Kamal et al [83], o intervalo de cristalização de filmes finos de WO₃ situa-se, normalmente, entre 350 °C e 400°C. Como se pode verificar pelos difractogramas, surgem picos de difracção bem definidos para temperaturas superiores a 300°C, o que indica que os filmes transitaram para uma estrutura cristalina. No caso do filme de WO₃ obtido por ETR, os picos de difracção detectados, na gama de temperaturas compreendida entre $400 \leq T_a \leq 500$ °C, estão associados maioritariamente à estrutura cristalina ortorrômbica (*International Centre for Diffraction Data* – ICDD nº: 071-0131), enquanto no filme obtido por pulverização catódica os picos correspondem na sua maioria à estrutura tetragonal (ICDD nº: 089-1287). É de notar que apesar das estruturas identificadas para ambas as amostras, estas apresentam certamente uma mistura de fases, tal como se verificou noutros artigos [82]-[84].

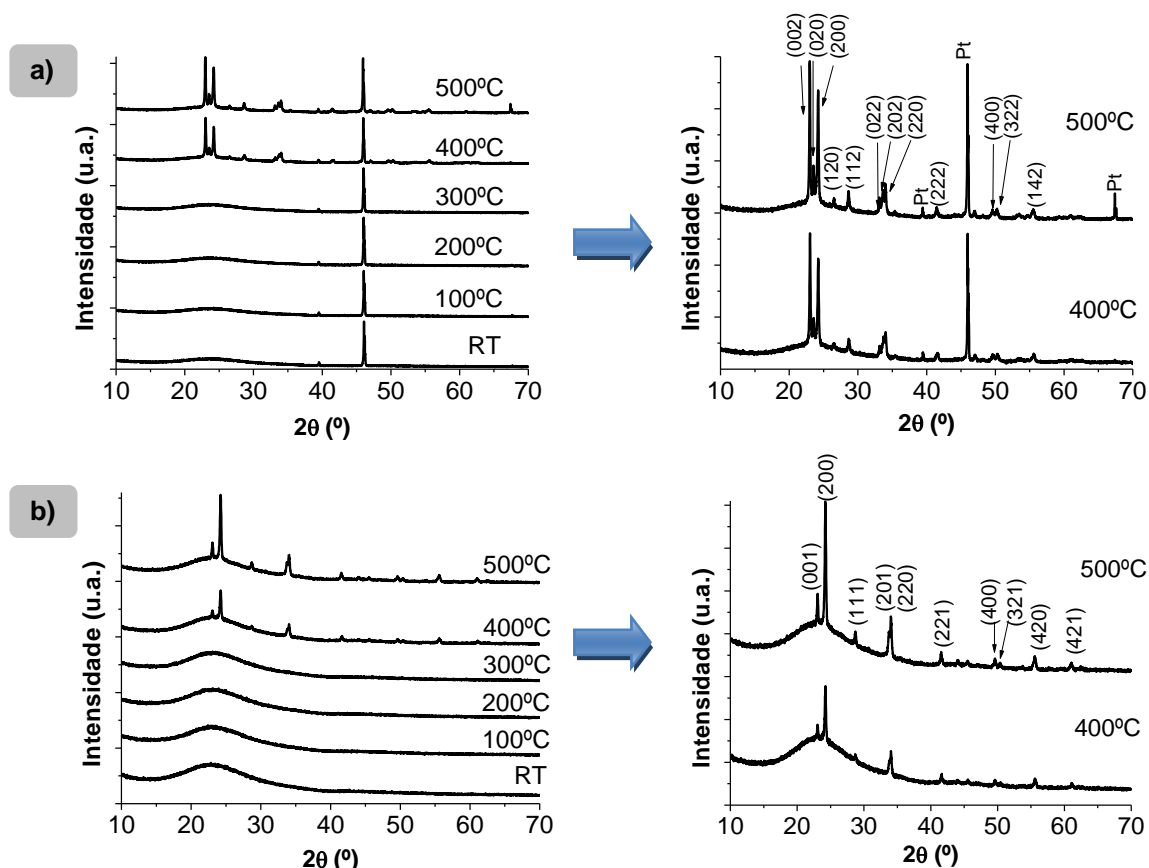


Figura 4.3. Evolução da estrutura cristalina dos filmes de WO_3 , depositados à temperatura ambiente por **a)** ETR e **b)** pulverização catódica, em função da temperatura de recozimento e respectivos difractogramas para $T_a = 400^\circ\text{C}$ e 500°C .

Fazendo uma análise detalhada dos picos de difração detectados no filme de WO_3 obtido por ETR, observam-se três picos intensos situados em $2\theta = 23,0^\circ$ (002), $23,5^\circ$ (020) e $24,2^\circ$ (200) associados à estrutura ortorrômbica com orientação preferencial segundo o plano (002). O tamanho médio de cristalite foi estimado para o pico mais intenso, correspondente ao plano (002), sendo cerca de 54,5 nm para uma temperatura de recozimento de 400°C . O recozimento a 500°C despoleta o aumento do tamanho médio de cristalite para 58,8 nm. Os valores obtidos para o tamanho de cristalite situam-se na gama de valores também reportados por outros autores [30][82][84].

No caso do filme de WO_3 obtido por pulverização catódica verifica-se, para o mesmo intervalo de temperaturas, o aparecimento de dois picos de difração intensos em $2\theta = 23,1^\circ$ (001) e $24,2^\circ$ (200) atribuídos à estrutura tetragonal do WO_3 com orientação preferencial segundo o plano (200). A partir do pico mais intenso, associado ao plano (200), determinou-se o tamanho médio de cristalite que foi estimado em cerca de 41,3 nm, para uma temperatura de recozimento de 400°C . Para 500°C o tamanho de cristalite diminui para 38,2 nm. É sabido que à medida que a temperatura de recozimento aumenta, o tamanho de cristalite aumenta, no entanto, simultaneamente o processo de re- evaporação torna-se mais influente, de modo que, em vez de se verificar um crescimento dos cristais inicialmente formados, são nucleados novos grãos sobre os precedentes [83]. Por isso, não se verifica o crescimento de grão, mas uma diminuição do tamanho de cristalite, tal como se constatou.

Comparando os difractogramas das duas amostras, na gama de temperaturas compreendida entre $400 \leq T_a \leq 500^\circ\text{C}$, verifica-se que a intensidade dos picos de difração aumenta significativamente com a temperatura de recozimento no caso do filme obtido por pulverização catódica, enquanto no filme obtido por ETR a intensidade permanece praticamente inalterada, o que indica que a cristalização do WO_3 ocorre mais cedo para este último caso.

Como se pode verificar, os filmes de WO_3 obtidos por diferentes técnicas PVD revelam estruturas cristalinas distintas para a mesma temperatura de recozimento, o que indica que tanto as condições de processamento como a técnica implementada para a obtenção dos filmes finos alteram as suas propriedades estruturais.

4.2.4. Caracterização electroquímica e electro-óptica

Nesta secção, serão discutidos os resultados obtidos para os filmes de WO_3 depositados à temperatura ambiente sobre ITO (comercial) por ETR e pulverização catódica, no sentido de avaliar a sua performance como materiais EC. Neste último caso, estão incluídos os resultados obtidos para os filmes sujeitos a um tratamento térmico pós-processamento a diferentes temperaturas e com dupla camada amorfa/ recozida. A discussão destes resultados foi complementada com os resultados obtidos por outras técnicas de caracterização que foram implementadas neste trabalho.

• Filmes de WO_3 obtidos por ETR

Foi alvo de estudo a influência da espessura de filmes finos de WO_3 produzidos por ETR no seu comportamento EC, tendo sido testados quatro amostras (AA1, AA2, AA3 e AA4) com espessuras compreendidas entre 67 nm e 354 nm. Através deste estudo, foram obtidos os espectros de transmitância dos filmes após deposição e nos estados colorido e descolorido que se encontram no Anexo A. A partir destes espectros representou-se graficamente, para um comprimento de onda de 550 nm, os valores obtidos para a transmitância após deposição (T_{ad}) e nos estados colorido (T_c) e descolorido (T_d) e da densidade óptica (ΔOD) em função da espessura dos filmes estudados (Figura 4.4a). Na Figura 4.4b representa-se a variação temporal da transmitância (550 nm), aquando a transição entre os estados colorido e descolorido.

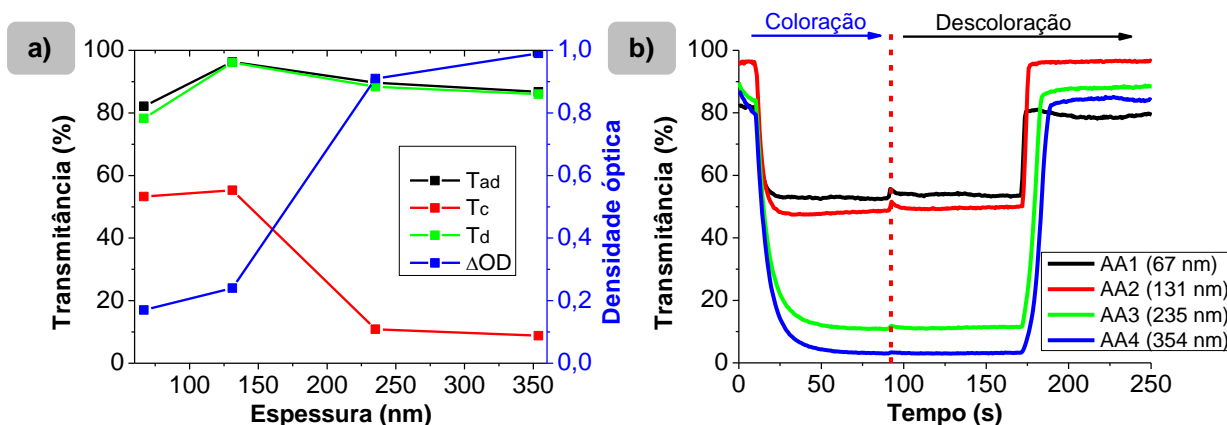


Figura 4.4. a) Variação da transmitância (após deposição e nos estados colorido e descolorido) e da densidade óptica, para um comprimento de onda de 550 nm, em função da espessura dos filmes de WO_3 obtidos por ETR. **b)** Variação temporal da transmitância (550 nm) dos filmes de WO_3 obtidos por ETR.

Como se pode constatar pela Figura 4.4a-b, os filmes após deposição apresentam uma transmitância muito elevada, no geral, situada acima dos 80% para um comprimento de onda de 550 nm. Após a aplicação de uma diferença de potencial de -1 V (vs. Ag/AgCl) a transmitância diminui drasticamente, devido à introdução simultânea de iões de lítio e electrões na camada do WO_3 , provocando a sua consequente redução (os filmes transitam do estado transparente para o estado colorido). Foi possível reverter totalmente esta situação pela inversão da diferença de potencial aplicada, ou seja, a coloração dos filmes alterou-se de azul para transparente.

Nota-se claramente que a variação da transmitância, para um comprimento de onda de 550 nm, entre os estados colorido e descolorido é cada vez mais acentuada à medida que a espessura do filme aumenta, havendo, consequentemente, um aumento da densidade óptica. Em termos quantitativos, verifica-se uma variação da transmitância na ordem dos 25% para filmes finos aumentando para cerca de 77% para filmes mais espessos. De igual modo, a densidade óptica, calculada para este comprimento de onda, aumenta de 0,17 para 0,99 com o aumento da espessura.

Outro parâmetro importante a ter em conta no estudo das propriedades electrocrómicas de filmes finos é o tempo de resposta durante a coloração (t_c) e a descoloração (t_d), definido como o tempo necessário para a mudança de coloração entre 10% e 90% do valor da variação total de transmitância. O tempo de resposta pode ser facilmente determinado através da Figura 4.4b, sendo os valores obtidos para este parâmetro indicados na Tabela 4.4, onde estão também incluídos outros parâmetros EC como a densidade óptica (ΔOD), a quantidade de carga intercalada (q) e a eficiência de coloração (CE) dos filmes.

Constata-se que as amostras analisadas atingem o máximo e o mínimo de transmitância, tendo em conta que a transmitância permanece estável em cada patamar por um determinado período de tempo.

Observando as regiões associadas à coloração e descoloração, verifica-se que o tempo de resposta para cada transição não é idêntico, de tal modo que o tempo necessário para que o WO_3 transite para a cor azul é bastante superior ao tempo necessário para descolorir. Em ambos os casos, o tempo de resposta é cada vez maior com o aumento da espessura do filme. Utilizando como exemplos as amostras AA1 e AA4, para comparação destes parâmetros, verifica-se que o parâmetro t_c ronda os 7 segundos e 17 segundos, respectivamente, enquanto o parâmetro t_d é cerca de 2 segundos e 11 segundos, respectivamente.

Os principais factores que limitam a velocidade de transição são a espessura, estrutura e condutividade da camada EC, interface entre o material EC e o electrólito e a condutividade iónica do electrólito, podendo o tempo de resposta variar de milissegundos a alguns segundos. É de salientar que um filme que apresente uma estrutura permeável facilita os processos de intercalação e desintercalação [19]. Tendo em conta estes factores que limitam o tempo de resposta dos filmes EC, o facto de a coloração dos filmes ser bastante demorada em comparação com a descoloração, prende-se com a baixa condutividade eléctrica apresentada pelo WO_3 no seu estado oxidado, que se comporta como um material isolante ($\sigma \approx 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [22]). Por outro lado, tendo em conta que a condutividade eléctrica do WO_3 no estado reduzido aumenta para $10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [22], o mecanismo limitante da cinética de descoloração é a remoção dos iões da estrutura do WO_3 .

Relativamente à quantidade de carga incorporada nos filmes durante o processo de intercalação iónica, este parâmetro foi obtido a partir dos resultados de cronocoulometria (Figura 4.5), que corresponde ao valor mínimo de carga extrapolado dos dados de cronocoulometria, tendo sido este valor aproveitado para efeitos de cálculo da eficiência de coloração.

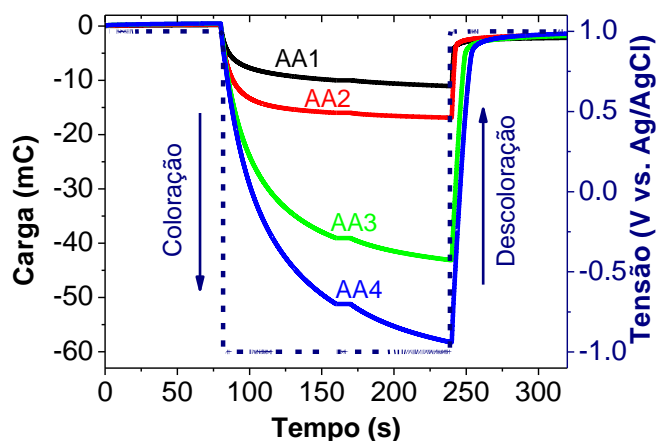


Figura 4.5. Evolução temporal da carga quando aplicado um ciclo de tensão de ± 1 V (vs. Ag/AgCl) para coloração/ descoloração dos filmes de WO_3 obtidos por ETR.

Como se pode observar na Figura 4.5 e comprovar pelos valores obtidos para a quantidade de carga intercalada, indicados na Tabela 4.4, este parâmetro aumenta com a espessura dos filmes. Para filmes com espessura inferior a 100 nm, este parâmetro ronda os 12 mC, aumentado cerca de cinco vezes para o quádruplo da espessura. É ainda de notar que as cargas que se encontram intercaladas na matriz do WO_3 são removidas quase na sua totalidade no processo de descoloração.

Assim como a carga de intercalação, a eficiência de coloração apresenta a tendência de aumentar com a espessura, compensada pelo incremento da densidade óptica. No entanto, esta tendência inverte-se para filmes muito espessos (≈ 350 nm de espessura), tendo em conta que, apesar de a densidade óptica ser muito próxima do valor máximo de 1, a quantidade de carga intercalada continua a aumentar. Este parâmetro oscilou entre $21 \text{ cm}^2/\text{C}$ e $30 \text{ cm}^2/\text{C}$, sendo ligeiramente inferior ao reportado na literatura, normalmente, situado entre 40 e $100 \text{ cm}^2/\text{C}$ [19]. O valor máximo da eficiência de coloração foi obtido para a amostra AA3 que apresenta uma espessura de 235 nm.

Em suma, a espessura revela-se uma característica importante dos filmes que apresenta uma forte influência nas suas propriedades electrocrómicas, de tal modo que, no geral, tende a contribuir para um melhoramento do desempenho do material EC, como se pode verificar pelos valores obtidos para a densidade óptica e a eficiência de coloração, no entanto, o tempo de resposta aumenta drasticamente. É de notar que os filmes apresentam memória óptica após a cessação da aplicação da diferença de potencial.

Tabela 4.4. Resumo das propriedades electrocrómicas dos filmes de WO₃ obtidos por ETR.

Amostra	ΔOD (550 nm)	q (mC)	CE (550 nm) (cm ² /C)	t _c (s)	t _d (s)
AA1	0,17	11,65	21,02	7,06	1,95
AA2	0,24	16,88	20,47	7,48	2,89
AA3	0,91	43,13	30,38	17,89	8,44
AA4	0,99	58,28	24,46	17,48	11,21

Na Figura 4.6 apresentam-se os voltamogramas dos filmes produzidos por ETR, após cinco ciclos consecutivos de coloração/ descoloração, tendo como limites de potencial -1 V e 1 V (vs. Ag/AgCl). Tendo em conta que o WO₃ é classificado como um MEC, isto é, que apresenta coloração no estado reduzido e que o mecanismo aceite para a manifestação do electrocromismo neste material envolve simultaneamente a injeção de electrões e a intercalação de iões nos sítios intersticiais da matriz do WO₃ para transitar para uma cor azulada, é expectável observar-se um aumento brusco da corrente no sentido catódico e a inversão desta tendência no sentido oposto, ou seja, no sentido anódico aquando a descoloração do filme [85]. Como se pode comprovar pela Figura 4.6, verifica-se o comportamento anteriormente descrito.

A área das curvas aumenta substancialmente com o incremento da espessura dos filmes, sendo os valores de corrente registados superiores, o que denota consequentemente um aumento da quantidade de carga incorporada, tal como se verificou nos resultados de cronocoulometria.

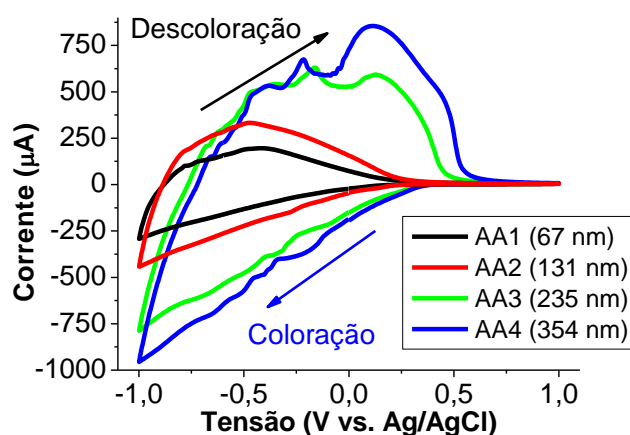


Figura 4.6. Voltamogramas dos filmes de WO₃ processados por ETR obtidos após cinco ciclos, utilizando como electrólito uma solução de 0,5 M LiClO₄:PC, como contra-eléctrodo um fio de platina e como eléctrodo de referência um microeléctrodo de Ag/AgCl. Área de contacto com o electrólito: 1,44 cm²; velocidade de varrimento: 20 mV/s; direcção inicial de varrimento: catódico.

• Filmes de WO₃ obtidos por pulverização catódica

Foram também estudados filmes de WO₃ depositados por pulverização catódica, variando essencialmente o tempo de deposição (15, 25 e 50 minutos) e a distância entre o alvo e o substrato (10 e 15 cm). No Anexo B apresentam-se os espectros de transmitância obtidos após deposição e nos estados colorido e descolorido destes filmes.

De um modo geral, como se pode verificar pela Figura 4.7a-b e Figura 4.8a, os filmes após deposição apresentam elevada transmitância, sensivelmente acima de 80% (550 nm). Os resultados da transmitância após deposição e no estado descolorido são praticamente coincidentes, o que indica que o processo de coloração é reversível, tal como se verificou nos filmes depositados por ETR.

Procedendo a uma análise comparativa entre as amostras obtidas para tempos de deposição idênticos, mas diferentes distâncias entre o alvo e o substrato, nota-se que a variação da transmitância assim como a densidade óptica não variam significativamente para as deposições realizadas durante 15 minutos ($\Delta T \approx 30\%$, $\Delta OD \approx 0,20$) e 25 minutos ($\Delta T \approx 60\%$, $\Delta OD \approx 0,50$). No entanto, o mesmo não se verifica para as amostras CA3 e CA6, obtidas para tempos de deposição mais alargados (50 minutos), em que há uma variação da transmitância em cerca de 20% entre ambas, o que conduz também a valores de densidade óptica divergentes. As amostras CA3 e CA6 apresentam uma densidade óptica de 0,90 e 0,46, respectivamente.

Independentemente da distância mantida entre o alvo e o substrato, o aumento do tempo de deposição proporciona a obtenção de filmes mais espessos, observando-se uma maior variação da transmitância e da densidade óptica. Os resultados indicam, mais uma vez, que o principal factor que promove o melhoramento da densidade óptica é a espessura dos filmes. Logo, como os filmes obtidos a uma distância de 15 cm são ligeiramente mais espessos do que os filmes obtidos para o mesmo tempo de deposição, mas a uma distância entre o alvo e substrato menor, a densidade óptica será maior no primeiro caso.

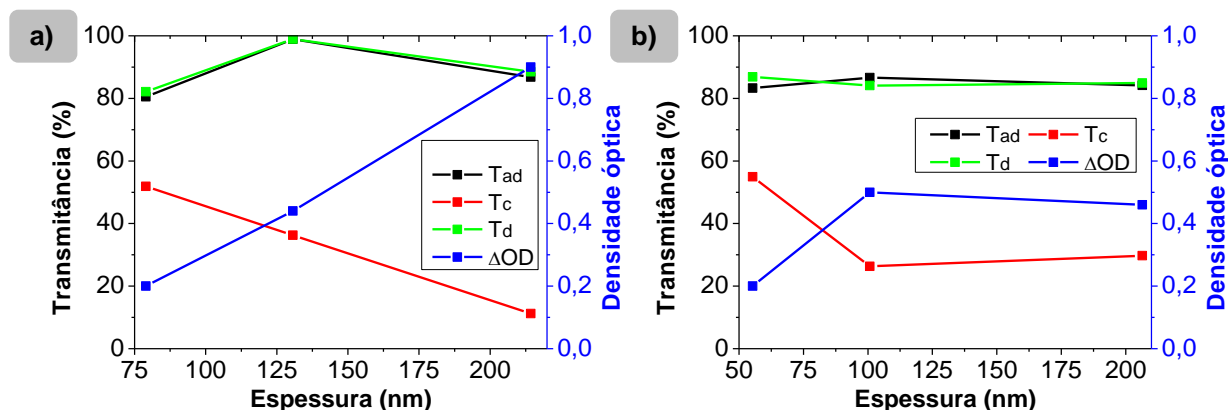


Figura 4.7. Variação da transmitância (após deposição e nos estados colorido e descolorido) e da densidade óptica, para um comprimento de onda de 550 nm, em função da espessura dos filmes processados por pulverização catódica mantendo uma distância entre o alvo e o substrato de 15 cm (a) e 10 cm (b).

Na Figura 4.8a é representada a variação temporal da transmitância para um comprimento de onda de 550 nm, aquando a transição entre os estados colorido e descolorido. Como se pode verificar, os patamares de coloração e de descoloração são estáveis por um determinado período de tempo, o que indica que foram atingidos o mínimo e o máximo de transmitância.

De acordo com os valores obtidos para o tempo de resposta destes filmes, indicados na Tabela 4.5, pode-se concluir que o tempo de coloração é substancialmente superior ao necessário para completa descoloração do filme, tal como se verificou nos filmes de WO_3 obtidos por ETR. Observa-se um aumento claro dos tempos de coloração e de descoloração com o aumento da espessura dos filmes. Os filmes obtidos para uma distância de 15 cm apresentam um tempo de coloração compreendido, aproximadamente, entre 10 e 18 segundos e um tempo de descoloração situado entre 3 e 7 segundos. O tempo de coloração para os filmes obtidos para uma distância de 10 cm varia entre 7 e 18 segundos, enquanto o tempo de descoloração oscila entre 2 e 7 segundos.

A partir dos resultados de cronocoulometria, ilustrados na Figura 4.8b, observa-se que as cargas que se encontram intercaladas na matriz do WO_3 são removidas quase na sua totalidade no processo de descoloração, tal como nos filmes obtidos por ETR.

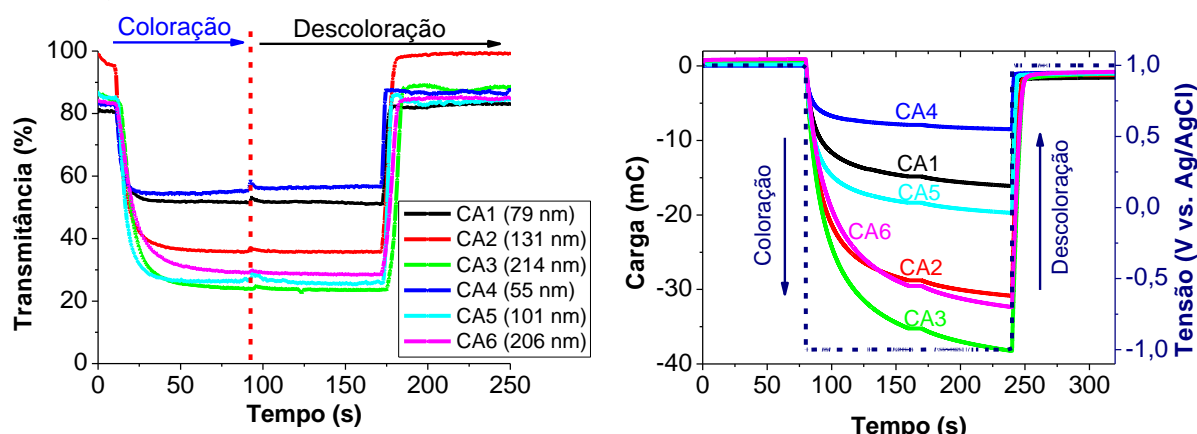


Figura 4.8. a) Variação temporal da transmitância (550 nm) dos filmes de WO_3 obtidos por pulverização catódica. b) Evolução temporal da carga quando aplicado um ciclo de tensão de ± 1 V (vs. Ag/AgCl) para coloração/ descoloração dos filmes de WO_3 obtidos por pulverização catódica.

Com base nos valores obtidos para a quantidade de carga intercalada, indicados na Tabela 4.5, pode-se afirmar que este parâmetro aumenta consideravelmente com a espessura dos filmes, sendo

a eficiência de coloração fortemente penalizada, apesar de se ter obtido valores razoáveis para a densidade óptica. A eficiência de coloração foi notavelmente superior para as amostras obtidas para menores distâncias entre o alvo e o substrato, destacando-se a amostra CA5 que apresenta uma eficiência de coloração de aproximadamente 37 cm²/C, cujo valor é ligeiramente superior aos obtidos para os filmes processados por ETR.

Comparando estas amostras com os filmes de WO₃ obtidos por ETR, com espessura aproximada, conclui-se que os filmes obtidos por pulverização catódica apresentam um tempo de resposta muito similar aos filmes processados por ETR, no entanto, distinguem-se por apresentar maior densidade óptica e eficiência de coloração. Também foi possível verificar que os filmes, após a interrupção da aplicação da diferença de potencial, apresentam memória óptica.

Tabela 4.5. Resumo das propriedades electrocrómicas dos filmes de WO₃ obtidos por pulverização catódica.

Amostra	ΔOD (550 nm)	q (mC)	CE (550 nm) (cm ² /C)	t _c (s)	t _d (s)
CA1	0,20	16,12	17,87	10,12	2,94
CA2	0,44	30,86	20,53	14,78	6,09
CA3	0,90	38,25	33,88	17,87	6,58
CA4	0,20	8,495	33,90	6,62	1,71
CA5	0,50	19,72	36,51	11,94	3,53
CA6	0,46	32,36	20,47	18,12	7,19

Relativamente à caracterização electroquímica destes filmes por voltametria cíclica (Figura 4.9), fazendo uma comparação qualitativa entre as diferentes amostras verifica-se, de um modo geral, que as curvas apresentam um comportamento muito similar, senão mesmo idêntico, ao observado nos filmes de WO₃ depositados por ETR. As amostras mais finas apresentam uma curva mais fechada registando menores valores de corrente, contrariamente às amostras mais espessas que se caracterizam pela sua maior capacidade de incorporação de carga, como se provou com os resultados de cronocoulometria.

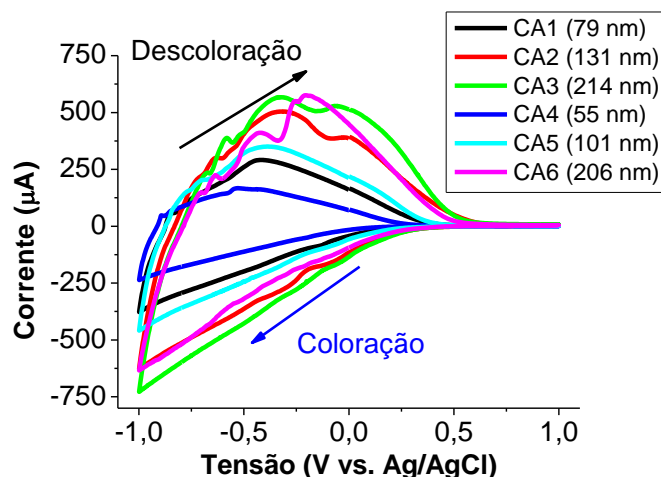


Figura 4.9. Voltamogramas dos filmes de WO₃ processados por pulverização catódica obtidos após cinco ciclos, utilizando como electrólito uma solução de 0,5 M LiClO₄:PC, como contra-eléctrodo um fio de platina e como eléctrodo de referência um microeléctrodo de Ag/AgCl. Área de contacto com o electrólito: 1,44 cm²; velocidade de varrimento: 20 mV/s; direcção inicial de varrimento: catódico.

- **Filmes de WO₃ recozidos obtidos por pulverização catódica**

Foram testados filmes de WO₃, com uma espessura compreendida entre 120 e 150 nm, obtidos em condições idênticas por pulverização catódica e posteriormente tratados termicamente a diferentes temperaturas. Com este estudo averiguou-se a influência da temperatura de recozimento sobre as propriedades electrocrómicas destes filmes, sendo apresentados no Anexo C os espectros de transmitância após recozimento (T_{ar}) e nos estados colorido e descolorido destes filmes. Na Tabela 4.6 estão resumidos os resultados obtidos para os parâmetros EC destes filmes.

Através da Figura 4.10a-b, constata-se que para temperaturas de recozimento superiores a 300 °C, os valores das transmitâncias T_{ar} , T_c e T_d e da densidade óptica alteram-se consideravelmente, devido à modificação das propriedades estruturais do WO_3 , como comprovam os resultados de DRX (secção 4.2.3). Deste modo, considera-se a temperatura de recozimento de 300 °C como a temperatura de transição.

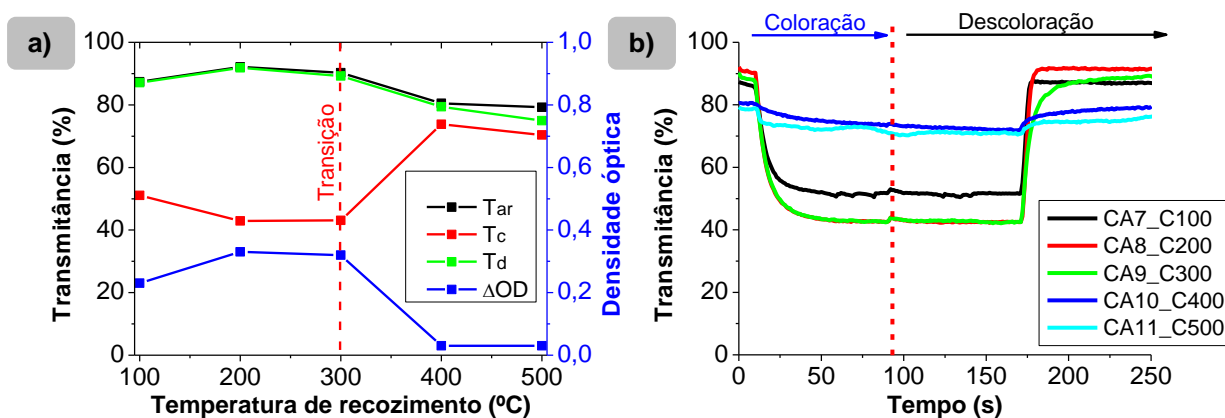


Figura 4.10. a) Variação da transmitância (após recozimento e nos estados colorido e descolorido) e da densidade óptica, para um comprimento de onda de 550 nm, em função da temperatura de recozimento. **b)** Variação temporal da transmitância (550 nm) dos filmes de WO_3 obtidos por pulverização catódica e posteriormente recozidos a diferentes temperaturas.

Os filmes recozidos a temperaturas inferiores à temperatura de transição (inclusive) apresentam elevada transmitância, situada acima dos 85% (550 nm). Para este intervalo de temperaturas, os valores das transmitâncias T_{ar} e T_d são praticamente idênticos, sendo possível afirmar que é possível reverter o processo de coloração. Além disso, as transmitâncias T_{ar} , T_c e T_d e a densidade óptica revelam-se praticamente inalteradas, tendo-se verificado uma variação da transmitância entre 36% e 46% e uma densidade óptica compreendida entre 0,23 e 0,32. Os tempos de coloração e descoloração rondam, respectivamente, cerca de 20 segundos e 5 segundos, no entanto, para a temperatura de transição (300 °C) a descoloração revelou-se mais demorada (cerca de 18 segundos), devido a uma menor mobilidade iónica numa estrutura cristalina.

É ainda de salientar que pela visualização da Figura 4.10b, os patamares de coloração/ descoloração são estáveis para o período de tempo que os filmes foram testados, tendo sido, portanto, atingidas as transmitâncias máxima e mínima.

Para a gama de temperaturas de recozimento compreendida entre $400 \leq T_a \leq 500$ °C, há uma clara diminuição da transmitância T_{ar} para aproximadamente 80%. Nota-se um ligeiro desfasamento entre os valores das transmitâncias T_{ar} e T_d , que é mais perceptível na amostra recozida a 500 °C. A transmitância entre os estados colorido e descolorido varia muito pouco ($\Delta T < 6\%$), o que se reflecte numa densidade óptica praticamente nula ($\Delta OD = 0,03$), e o tempo de resposta é bastante longo (praticamente um minuto). Através da Figura 4.10b, além de se verificar a descoloração parcial da amostra recozida a 500 °C, os filmes aparentam não ter colorido por completo.

Os filmes de WO_3 cristalinos apresentam mecanismos de coloração distintos dos filmes amorfos de WO_3 [86]. De acordo com Antonaia et al [30], a cinética de coloração de filmes de WO_3 cristalinos é bastante lenta em comparação com os filmes de WO_3 amorfos, tal como se verificou no presente estudo. É de notar que apesar da abundância de trabalhos sobre os diferentes mecanismos de coloração dos filmes de WO_3 , os resultados obtidos revelam-se muitas vezes contraditórios, sendo a interpretação dos dados experimentais ainda um assunto disputado [25].

Através dos resultados de cronocoulometria (Figura 4.11), é possível observar uma diferença notória no comportamentos exibido pelos filmes recozidos antes e após a temperatura de transição bem como um desfasamento acentuado entre os patamares anterior e posterior à coloração. O desfasamento observado entre estes dois patamares deve-se ao aprisionamento de iões de lítio nos interstícios do WO_3 , existindo, por isso, uma carga residual na rede do WO_3 . De acordo com os valores determinados para a quantidade de carga intercalada, indicados na Tabela 4.6, verifica-se que este parâmetro nos filmes recozidos a temperaturas inferiores à temperatura de transição (inclusive) é mais do que o triplo da carga intercalada nos filmes cristalinos ($q < 5$ mC), o que indica que o processo de intercalação nos filmes cristalinos é praticamente impedido.

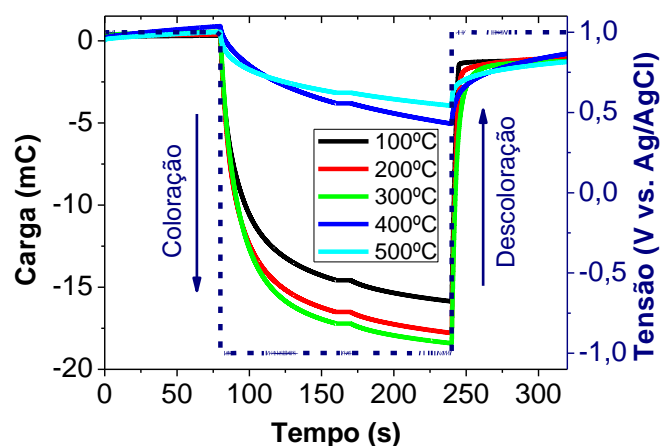


Figura 4.11. Evolução temporal da carga quando aplicado um ciclo de tensão de ± 1 V (vs. Ag/AgCl) para coloração/ descoloração dos filmes recozidos a várias temperaturas (100, 200, 300, 400 e 500 °C).

A partir dos valores obtidos para os vários parâmetros EC (Tabela 4.6), verifica-se que a eficiência de coloração dos filmes amorfos é aproximada, variando sensivelmente entre 21 e 27 cm^2/C . No entanto, no caso dos filmes cristalinos este parâmetro é inferior a 11 cm^2/C .

Comparando os parâmetros EC determinados para estes filmes com os obtidos para uma amostra não recozida e depositada nas mesmas condições (amostra CA2), verifica-se que as propriedades estruturais do WO_3 influenciam o seu desempenho como material EC. No caso dos filmes cristalinos, a sua estrutura não facilita os processos de intercalação e desintercalação, o que se reflecte na sua coloração praticamente imperceptível (permanecem transparentes), no elevado tempo de resposta e baixa eficiência de coloração. Por outro lado, nos filmes recozidos a temperaturas inferiores a 300 °C, apesar de se verificar uma ligeira diminuição da densidade óptica e da capacidade de incorporação de carga, a eficiência de coloração é ligeiramente superior e também apresentam memória óptica.

Tabela 4.6. Resumo das propriedades electrocrómicas dos filmes de WO_3 obtidos por pulverização catódica e posteriormente sujeitos a tratamento térmico a diferentes temperaturas.

Amostra	ΔOD (550 nm)	q (mC)	CE (550 nm) (cm^2/C)	t_c (s)	t_d (s)
CA7_C100	0,23	15,86	20,88	19,64	3,83
CA8_C200	0,33	17,79	26,71	17,93	5,37
CA9_C300	0,32	18,42	25,02	20,30	18,08
CA10_C400	0,03	5,05	8,55	56,65	54,29
CA11_C500	0,03	3,96	10,92	75,05	71,35

No que respeita à caracterização electroquímica por voltametria cíclica destas amostras (Figura 4.12), verifica-se que o perfil das curvas associadas às amostras recozidas a 100, 200 e 300 °C é muito semelhante, sendo os voltamogramas praticamente coincidentes, o que indica que a capacidade de incorporação de carga destas amostras é similar, como se pode verificar nos resultados de cronocoulometria. Em comparação com a amostra CA2, estas possibilitam uma incorporação de carga inferior apesar de também serem amorfas. Para $T_a \geq 400$ °C, os valores de corrente registados são bastante baixos e a área das curvas diminui drasticamente, sendo menor a capacidade de incorporação de carga, devido a fenómenos de cristalização do WO_3 que não favorecem os processos de intercalação e desintercalação e, conseqüentemente, dificultam a manifestação do electrocromismo.

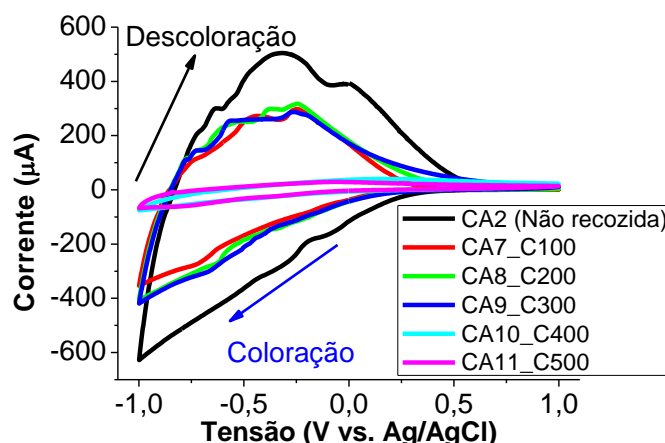


Figura 4.12. Voltamogramas dos filmes de WO_3 processados por pulverização catódica e posteriormente recozidos a diferentes temperaturas após cinco ciclos, utilizando como electrólito uma solução de 0,5 M $\text{LiClO}_4:\text{PC}$, como contra-eléctrodo um fio de platina e como eléctrodo de referência um microeléctrodo de Ag/AgCl . Área de contacto com o electrólito: $1,44 \text{ cm}^2$; velocidade de varrimento: 20 mV/s ; direcção inicial de varrimento: catódico.

- **Filmes de WO_3 com dupla camada amorfa/ recozida obtidos por pulverização catódica**

Com base no trabalho desenvolvido por Antonaia et al [30], depositaram-se filmes de WO_3 de modo a se obter uma dupla camada amorfa/ recozida, com uma espessura total que variou entre 239 nm e 278 nm. Os espectros de transmitância após deposição (da segunda camada com estrutura amorfa) e nos estados colorido e descolorido encontram-se no Anexo D.

A partir da Figura 4.13a-b, verifica-se que os filmes apresentam elevada transmitância após deposição (superior a 80%) e manifestam electrocromismo, no entanto, não descoloram completamente.

Como a Figura 4.13b sugere, os patamares de coloração/ descoloração não permanecem estáveis para o período de tempo analisado, o que evidencia que não foram atingidas as transmitâncias máxima e mínima dos filmes. Conclui-se que as amostras necessitam de estar sujeitas a um potencial eléctrico externo por um período de tempo mais alargado, para se verificar a transição completa entre os estados colorido e descolorido.

De um modo geral, a variação da transmitância entre os estados colorido e descolorido é acentuada, em média acima dos 50 %, sendo, deste modo, a densidade óptica considerável ($\Delta OD > 0,50$). Estes dois parâmetros foram superiores para a amostra CA8_AC200 ($\Delta T \approx 76\%$, $\Delta OD = 0,93$).

Relativamente aos valores obtidos para o tempo de resposta, indicados na Tabela 4.7, estes revelam-se bastante elevados comparativamente com os filmes de WO_3 analisados anteriormente. Tanto a coloração como a descoloração dos filmes são lentas (superiores a 30 segundos), sendo limitadas pela existência de uma camada recozida que dificulta os processos de intercalação/ desintercalação.

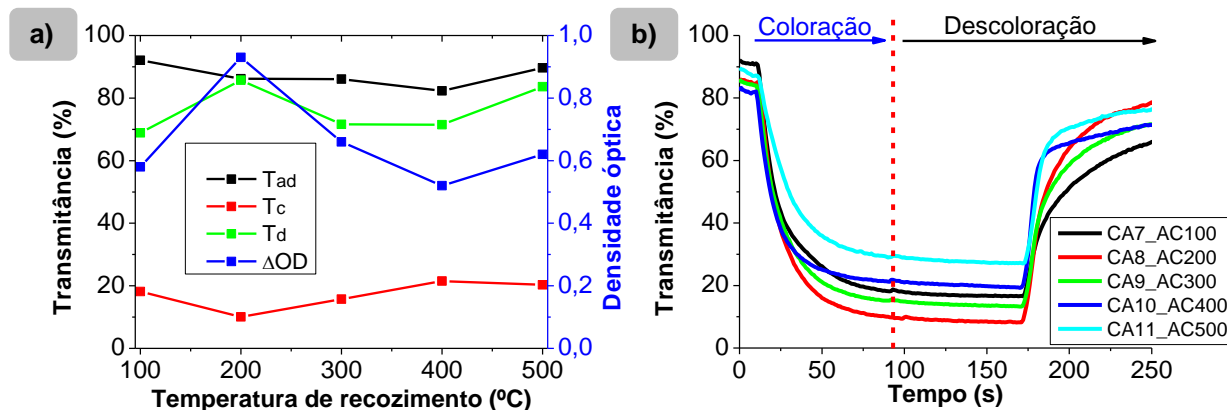


Figura 4.13. a) Variação da transmitância (após deposição e nos estados colorido e descolorido) e da densidade óptica, para um comprimento de onda de 550 nm, em função da temperatura de recozimento da camada recozida. **b)** Variação temporal da transmitância (550 nm) dos filmes de WO_3 com dupla camada amorfa/ recozida processados por pulverização catódica.

Através dos resultados de cronocoulometria (Figura 4.14), é visível uma diferença notória na capacidade de incorporação de carga consoante a temperatura de recozimento a que a camada recozida foi sujeita. Para temperaturas inferiores a 300 °C (inclusive), os filmes apresentam uma capacidade de incorporação de carga muito similar, como se pode comprovar pelos valores obtidos para a quantidade de carga intercalada (Tabela 4.7) que são muito aproximados (aproximadamente 40 mC). No entanto, as amostras constituídas por uma camada de WO₃ cristalina (filmes com camada recozida a 400 °C e 500 °C) apresentam valores muito similares entre si (cerca de 31 mC), mas ligeiramente inferiores aos filmes com camada recozida a temperaturas inferiores. Relativamente à eficiência de coloração apresentada por estes filmes, indicada na Tabela 4.7, destaca-se a amostra CA8_AC200 por apresentar maior eficiência de coloração (CE \approx 32 cm²/C), apesar de este parâmetro não ser muito distante do determinado para a amostra CA11_AC500 (CE \approx 30 cm²/C).

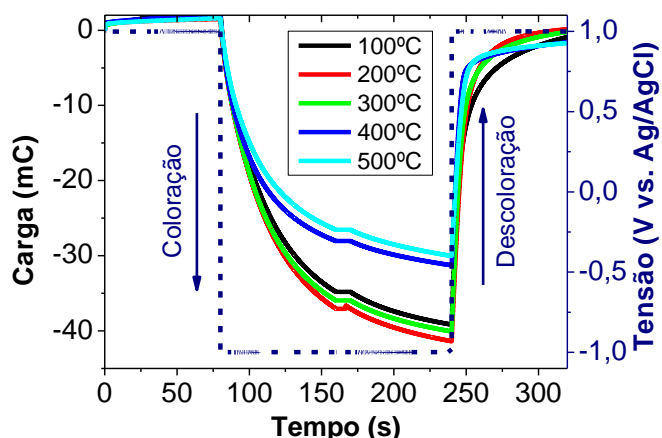


Figura 4.14. Evolução temporal da carga quando aplicado um ciclo de tensão de ± 1 V (vs. Ag/AgCl) para coloração/ descoloração dos filmes com dupla camada amorfa/ recozida (100, 200, 300, 400 e 500 °C).

Em suma, comparando estes resultados com a amostra CA3, que se caracteriza por ser uma monocamada de WO₃ amorfa com espessura aproximada à espessura total dos filmes com dupla camada, conclui-se que, ao contrário do que se verificou no estudo realizado por Antonaia et al [30], não houve um melhoramento das propriedades EC, ao nível da densidade óptica, do tempo de resposta e da eficiência de coloração dos mesmos. Tal como nos filmes constituídos por uma monocamada recozida, verifica-se que as propriedades estruturais do WO₃ influenciam o seu desempenho como material EC. Foi ainda possível verificar que os filmes permanecem coloridos, após a interrupção da aplicação da diferença de potencial, isto é, apresentam memória óptica.

Tabela 4.7. Resumo das propriedades electrocrómicas dos filmes de WO₃ com dupla camada amorfa/ recozida obtidos por pulverização catódica.

Amostra	ΔOD (550 nm)	q (mC)	CE (550 nm) (cm ² /C)	t _c (s)	t _d (s)
CA7_AC100	0,58	39,17	21,3226	38,84	53,07
CA8_AC200	0,93	41,38	32,3652	33,62	37,81
CA9_AC300	0,66	40,08	23,7134	34,97	44,26
CA10_AC400	0,52	31,28	23,942	29,96	30,16
CA11_AC500	0,62	30,03	29,727	39,71	31,14

Pela análise da Figura 4.15, comparando estes resultados com a amostra CA3, verifica-se que os voltamogramas são muito semelhantes entre si. No entanto, a amostra CA3 apresenta uma área mais ampla, comparativamente com as amostras constituídas por uma camada cristalina cujas curvas são mais estreitas.

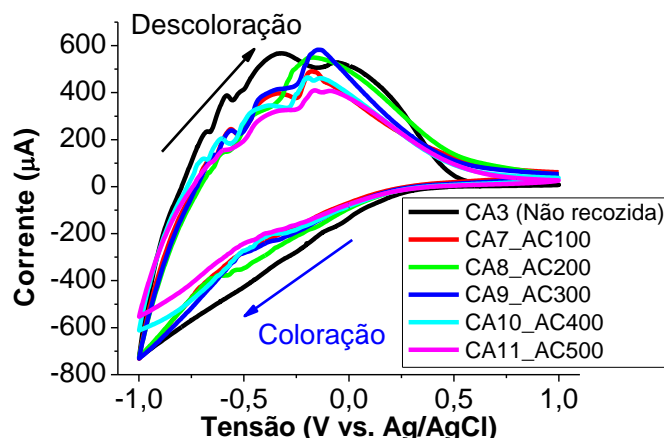


Figura 4.15. Voltamogramas dos filmes de WO_3 com dupla camada amorfa/ recozida processados por pulverização catódica após cinco ciclos, utilizando como electrólito uma solução de 0,5 M $\text{LiClO}_4\text{:PC}$, como contra-eléctrodo um fio de platina e como eléctrodo de referência um microeléctrodo de Ag/AgCl . Área de contacto com o electrólito: $1,44 \text{ cm}^2$; velocidade de varrimento: 20 mV/s ; direcção inicial de varrimento: catódico.

• Estabilidade cíclica

De modo a avaliar a estabilidade dos filmes de WO_3 após vários ciclos, foram seleccionadas as amostras que se destacaram pela sua densidade óptica. Estas amostras foram sujeitas a 50 ciclos consecutivos de coloração e descoloração, sendo os resultados apresentados na Figura 4.16. A partir destes resultados representou-se graficamente os valores das transmitâncias T_c e T_d após 1, 10, 20, 30, 40 e 50 ciclos de coloração/ descoloração (Anexo E), tendo sido estimado o número de ciclos que os filmes suportam até degradarem completamente. Com base no trabalho realizado por Valadas [22], este parâmetro foi estimado para uma variação da transmitância final de 0% e 10% fazendo a intersecção das duas rectas definidas pelos pontos de transmitância máxima e mínima, através do *software OriginPro 8.5*, sendo os cálculos apresentados no Anexo F. Na Tabela 4.8 indica-se os valores obtidos para o tempo de vida (em ciclos), considerando os dois valores assumidos para a variação da transmitância final ($\Delta T = 0$ e 15%).

Como se pode verificar, as amostras inicialmente apresentam uma variação da transmitância acentuada, no entanto, com a aplicação sucessiva de vários ciclos de coloração/ descoloração observa-se uma diminuição clara deste parâmetro, sendo mais abrupta na amostra obtida por ETR, comparativamente com os filmes obtidos por pulverização catódica.

Na amostra AA4 não é possível determinar um patamar onde a resposta estabiliza, observando-se um afunilamento contínuo dos patamares de coloração e descoloração, que progressivamente aparenta conduzir à perda completa da capacidade de coloração/ descoloração, apesar de a variação da transmitância ainda ser elevada após 50 ciclos ($\Delta T \approx 47\%$). Esta amostra destaca-se pela diminuição notória e rápida da intensidade de coloração com a aplicação sucessiva de vários ciclos de coloração/ descoloração, estimando-se uma diferença entre o 1º ciclo e o 50º ciclo em cerca de 30%, o que corresponde a uma perda total de 39% da variação da transmitância inicial (1º ciclo) entre os estados colorido e descolorido após 50 ciclos. Além disso, como a Figura 4.16a sugere, a amostra AA4 após aproximadamente 15 ciclos apresenta dificuldades em retornar ao seu estado inicial, não conseguindo descolorir completamente.

As amostras CA3 e CA11_AC50 apresentam uma espessura aproximada e estão associadas, respectivamente, a filmes de WO_3 obtidos por pulverização catódica com uma monocamada amorfa e uma dupla camada amorfa/ recozida (500°C). Ambas apresentam uma elevada modulação óptica bem como uma boa relação entre a amplitude de transmitância e o tempo de vida, destacando-se assim pela sua estabilidade cíclica. Verificou-se em média uma diferença entre o 1º ciclo e 50º ciclo de aproximadamente 17%, o que corresponde a uma perda total de 23% da variação da transmitância inicial entre os estados colorido e descolorido, praticamente metade do que foi constado para a amostra AA4. Apesar destas amostras apresentarem um patamar de descoloração relativamente estável após vários ciclos, a amostra CA11_AC500 não consegue no primeiro ciclo retornar por completo ao seu estado inicial.

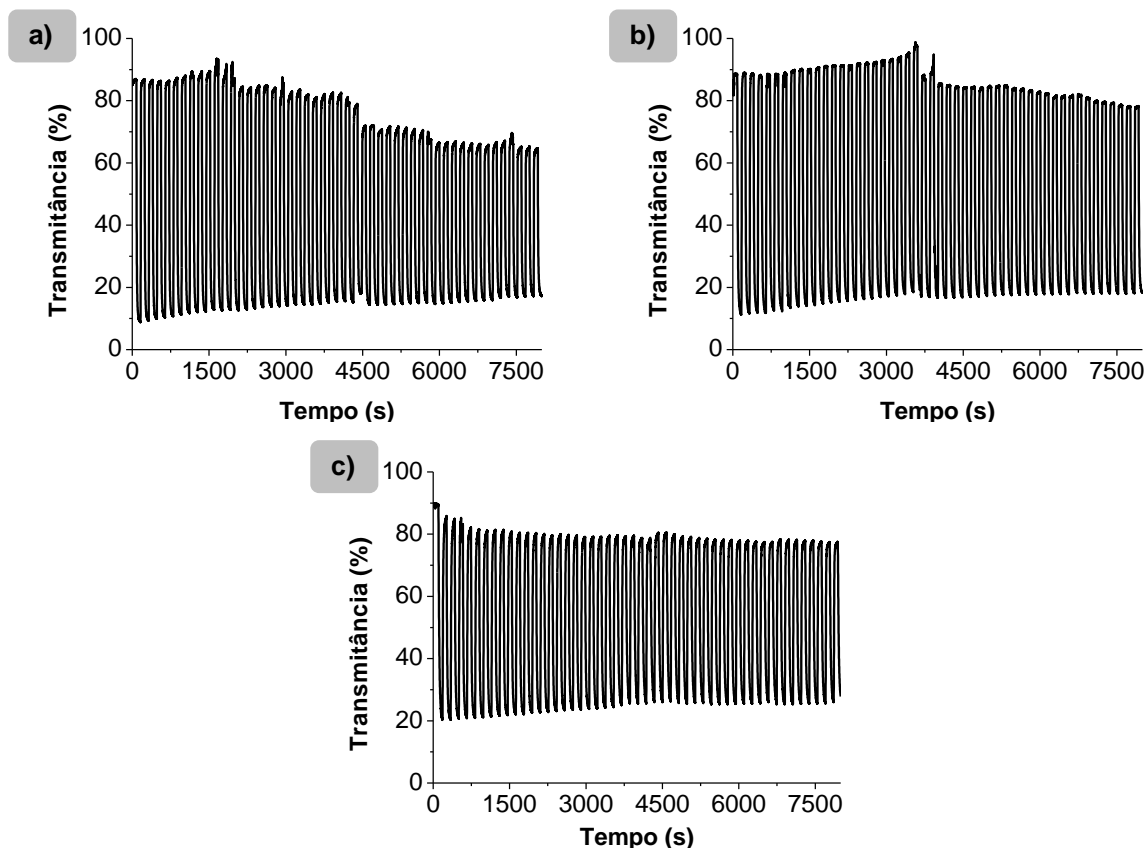


Figura 4.16. Variação temporal da transmitância durante 50 ciclos consecutivos de coloração e descoloração: **a)** AA4; **b)** CA3; **c)** CA11_AC500.

Em suma, a amostra CA11_AC500 destaca-se por revelar uma melhor estabilidade da variação da transmitância com a aplicação sucessiva de vários ciclos de coloração/ descoloração, conseguindo suportar mais ciclos sem degradar (cerca de 232 ciclos) e também por apresentar uma elevada eficiência de coloração ($CE \approx 33 \text{ cm}^2/\text{C}$), em comparação com as amostras CA3 ($CE \approx 24 \text{ cm}^2/\text{C}$) e AA4 ($CE \approx 28 \text{ cm}^2/\text{C}$), apesar de mostrar uma menor intensidade de coloração e de os processos de coloração e descoloração serem consideravelmente mais lentos, devido à existência de uma camada de WO_3 cristalino na sua estrutura, como foi justificado anteriormente.

Tabela 4.8. Estimativa do tempo de vida dos filmes de WO_3 obtidos por diferentes técnicas PVD.

Amostra	Tempo de vida assumindo $\Delta T = 10\%$ (ciclos)	Tempo de vida assumindo $\Delta T = 0\%$ (ciclos)
AA4	98	112
CA3	180	205
CA11_AC500	195	232

4.3. Propriedades dos filmes de WO_3 pré-litiados

4.3.1. Influência dos parâmetros de processamento na espessura e razão de crescimento dos filmes finos

Seguidamente, na Tabela 4.9 apresentam-se os resultados obtidos para a espessura e a razão de crescimento dos nanofilmes de WO_3 pré-litiados com LiAlF_4 e Li_2O , obtidos a partir de técnicas PVD. Os parâmetros de processamento relevantes para esta análise são a corrente, o tempo de deposição, a potência de RF e a distância entre o alvo e o substrato. Os dois últimos parâmetros mencionados foram estudados nas deposições realizadas por pulverização catódica, enquanto a corrente foi variada nas deposições feitas por ETR para controlo da razão de crescimento dos filmes.

As observações feitas anteriormente para os filmes de WO_3 relativamente à sua transparência, podem também ser aplicadas no caso dos filmes pré-litiados, que evidenciam, de um modo geral,

uma elevada transparência acompanhada de uma tonalidade ligeiramente amarelada, esverdeada, arroxeadada ou mesmo azulada. Além disso, constatou-se que os filmes apresentam um perfil ligeiramente mais rugoso comparativamente com os filmes de WO_3 , mas no global a sua espessura é relativamente uniforme.

Tabela 4.9. Espessura e razão de crescimento dos nanofilmes de WO_3 pré-litiados obtidos por diferentes técnicas PVD.

Amostra	Espessura (nm)	Razão de crescimento (nm/s)
Filmes de WO_3 + LiAlF_4		
AB1	113	0,32
AB2	272	0,65
AB3	352	0,59
AB4	427	0,43
CB1	113	0,08
CB2	130	0,04
Filmes de WO_3 + Li_2O		
CE1	122	0,08
CE2	257	0,09

A evaporação de pós de WO_3 juntamente com pós de LiAlF_4 por ETR ocorre para uma razão de crescimento semelhante à verificada nos filmes de WO_3 depositados por esta mesma técnica, apesar de também ser pouco estável e uniforme, tratando-se de um parâmetro difícil de ser controlado.

Previamente à realização do *co-sputtering* do WO_3 com LiAlF_4 ou Li_2O , averiguou-se o comportamento exibido individualmente por estes dois precursores de lítio na qualidade do filme obtido, ao nível da sua espessura, adesão e uniformidade. Tanto os filmes de LiAlF_4 bem como os filmes de Li_2O revelam-se bastante transparentes, finos e irregulares e apresentam uma má adesão ao substrato bem como uma razão de crescimento muito baixa. Além disso, no decorrer das deposições deparou-se com o decréscimo acentuado do DC-bias, afectando a razão de crescimento do filme ao longo da deposição. Por estas mesmas razões, a determinação da espessura destes filmes por perfilometria revelou-se um desafio, tendo em conta que houve dificuldade na detecção do degrau entre o substrato e o filme.

As deposições melhor sucedidas foram as que se realizaram para um tempo de deposição compreendido entre 30 e 60 minutos, mantendo uma distância de 10 cm entre o alvo e o substrato e aplicando uma potência de RF de 75 W ao alvo. Nestas condições, tendo em conta que os filmes são bastantes irregulares e pouco uniformes, a espessura do filmes oscilou aproximadamente entre 10 e 40 nm, o que corresponde a uma razão de crescimento inferior a 0,01 nm/s.

A partir destas observações, procedeu-se à deposição de filmes de WO_3 com estes precursores de lítio, tendo-se verificado que a razão de crescimento destes filmes é muito baixa, homogénea e idêntica à apresentada pelos filmes de WO_3 obtidos por esta mesma técnica. Assim, estima-se que aproximadamente 90% da espessura total do filme corresponde ao WO_3 , sendo o restante associado ao precursor de lítio utilizado.

4.3.2. Caracterização estrutural

A influência da temperatura de recozimento sobre as propriedades estruturais dos filmes de WO_3 pré-litiados depositados à temperatura ambiente por técnicas PVD sobre vidro *corning* foi averiguada através de ensaios de DRX, tendo sido realizado um recozimento *in-situ*. Na Figura 4.17a-b e Figura 4.18 encontram-se, respectivamente, os difractogramas dos filmes de WO_3 pré-litiados com LiAlF_4 e Li_2O .

Tal como aconteceu na caracterização estrutural dos filmes de WO_3 , foram detectados nos difractogramas picos situados, aproximadamente, em $2\theta = 39,5^\circ$, 46° e 68° , correspondentes à platina que está presente no suporte onde a amostra é colocada para testar.

Analisando primeiramente os difractogramas da Figura 4.17a, não são visíveis picos de difracção em nenhuma das temperaturas de recozimento, o que demonstra que o filme é amorfo para temperaturas inferiores a 500°C . No difractograma associado ao recozimento do filme a 500°C começam a surgir discretamente picos de difracção na bossa ampla centrada aproximadamente em $2\theta = 24^\circ$, o que indica que para temperaturas superiores o fenómeno de cristalização tem maior efeito. Em

comparação com os difractogramas obtidos para um filme fino de WO_3 depositado à temperatura ambiente por ETR (Figura 4.3a), a cristalização ocorre a temperaturas mais elevadas. Deste modo, pode-se afirmar que a presença de elementos como o Al, F e, provavelmente, Li interferem nos processos de cristalização do WO_3 , de tal modo que a cristalização ocorre para temperaturas de recozimento superiores. É de notar que os filmes de WO_3 pré-litiados com LiAlF_4 são ricos em F, de acordo com os resultados de EDS apresentados na secção 4.3.3.

Nos difractogramas da Figura 4.17b surgem picos de difracção bem definidos para temperaturas superiores a 300°C , o que indica que os filmes transitaram para uma estrutura cristalina. Os picos de difracção detectados, na gama de temperaturas compreendida entre $400 \leq T_a \leq 500^\circ\text{C}$, estão associados maioritariamente à estrutura cristalina tetragonal do WO_3 (ICDD nº: 089-1287). Observam-se dois picos em $2\theta = 23,3^\circ$ (001) e $24,1^\circ$ (200), sendo o último o mais intenso dos dois difractogramas e, portanto, o filme apresenta uma orientação preferencial segundo o plano (200). O tamanho médio de cristalite foi estimado para o pico mais intenso, pertencente ao plano (200), em cerca de 29,3 nm para uma temperatura de recozimento de 400°C . O recozimento a 500°C proporciona uma diminuição deste valor para 26,2 nm, tal como se verificou no filme de WO_3 depositado por pulverização catódica.

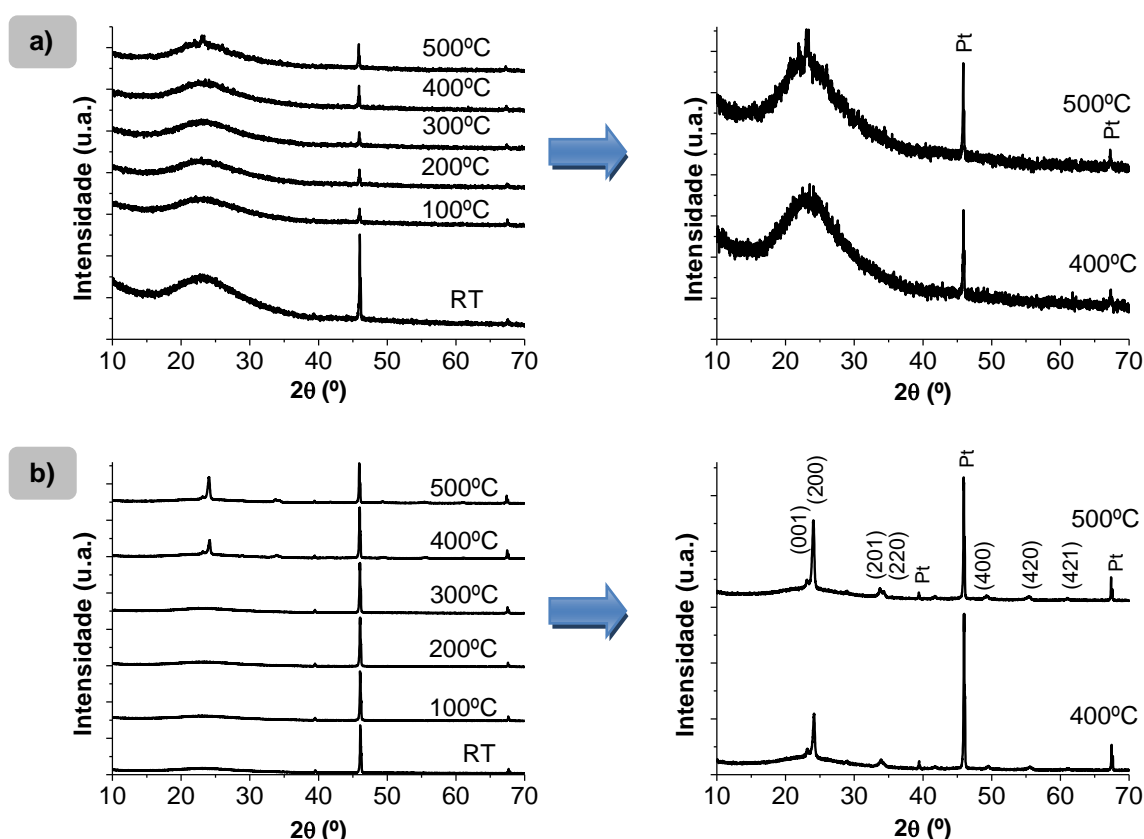


Figura 4.17. Evolução da estrutura cristalina dos filmes de WO_3 pré-litiados com LiAlF_4 , depositados à temperatura ambiente por **a)** ETR e **b)** pulverização catódica, em função da temperatura de recozimento e respectivos difractogramas para $T_a = 400^\circ\text{C}$ e 500°C .

Comparativamente com os difractogramas da Figura 4.3b, na gama de temperaturas de cristalização, os picos são praticamente coincidentes, mas menos intensos e a sua intensidade permanece praticamente inalterada com o aumento da temperatura de recozimento de 400°C para 500°C .

Antonaia et al [86] averiguaram a evolução das propriedades estruturais de filmes de WO_3 depositados por evaporação térmica a uma temperatura de 80°C e posteriormente recozidos a 465°C em função da intensidade de coloração, partindo do estado descolorido. Neste estudo, verificaram que no estado descolorido o filme apresenta uma estrutura ortorrômbica. Para baixos níveis de coloração, os difractogramas permanecem inalterados, no entanto, com o aumento da intensidade de coloração, por meio da intercalação de iões de hidrogénio a partir de uma solução electrolítica de 0,1 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4), surgem novos picos associados ao bronze de hidrogénio-tungsténio ($\text{H}_{0,33}\text{WO}_3$) que apresenta uma estrutura tetragonal com os seguintes parâmetros de rede: $a = b = 3,77 \text{ \AA}$ e $c = 3,76 \text{ \AA}$. Deste modo, o facto de não terem sido detectados picos associados ao bronze

de lítio-tungstênio pode dever-se ao baixo nível de intercalação iônica, tendo em conta a elevada transparência apresentada pelo filme pré-litiado após deposição e o baixo teor de elementos como o F e o Al (praticamente desprezáveis) que podem indicar a presença de lítio nos filmes, mas também em pequena quantidade, como mostram os resultados de EDS (secção 4.3.3).

No caso do filme de WO_3 pré-litiado com Li_2O obtido à temperatura ambiente por pulverização catódica, a cristalização é evidente quando o filme é recozido a 500°C , sendo amorfo para temperaturas inferiores. Os picos de difracção detectados na temperatura de cristalização estão associados maioritariamente à estrutura cristalina tetragonal (ICDD nº: 089-1287). São visíveis dois picos situados em $2\theta = 23,0^\circ$ (001) e $24,2^\circ$ (200), sendo o segundo o mais intenso, o que indica que o filme apresenta uma orientação preferencial segundo o plano (200). É de notar que a largura considerável dos picos pode dever-se à presença de mais do que uma fase no filme [82].

Também devido à largura considerável dos picos, o tratamento de dados realizado através do software *X'Pert HighScore Plus*, para determinar a largura a meia altura dos picos de difracção, não permitiu estimar o tamanho médio de cristalite com precisão, devido ao mau ajuste da linha de base (*background*) ao difractograma, principalmente na região onde é visível uma bossa ampla centrada aproximadamente em $2\theta = 24^\circ$. Por esta razão, não são apresentados os resultados obtidos para o tamanho médio de cristalite desta amostra.

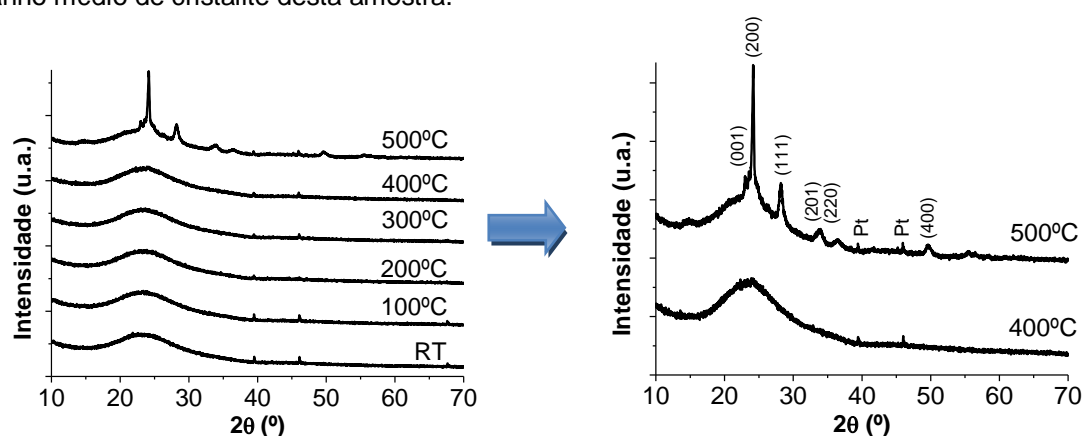


Figura 4.18. Evolução da estrutura cristalina do filme de WO_3 pré-litiado com Li_2O , depositado à temperatura ambiente por pulverização catódica, em função da temperatura de recozimento e respectivos difractogramas para $T_a = 400^\circ\text{C}$ e 500°C .

É evidente pelos difractogramas apresentados que a incorporação de precursores de lítio no WO_3 afecta os processos de cristalização, tendo-se verificado, de um modo geral, uma diminuição da intensidade dos picos e o início da cristalização para temperaturas superiores.

4.3.3. Caracterização composicional

O conhecimento da composição química dos filmes de WO_3 pré-litiados é de extrema importância para averiguar se houve incorporação do lítio. Tal como foi explicado anteriormente na secção 3.3.4, sendo o lítio um elemento leve e, por isso, difícil de ser detectado [87] procurou-se identificar outros elementos químicos presentes nos compostos utilizados à base de lítio, tais como, Al e F, no caso do LiAlF_4 . A presença destes elementos pode indicar a potencial presença de lítio nos filmes. Neste estudo também se incluíram os filmes de WO_3 pré-litiados com Li_2O , apesar de não se conseguir comprovar a presença de lítio, visto que o oxigénio é um elemento comum que se encontra presente tanto no substrato em que o filme se encontra depositado bem como nos próprios óxidos utilizados para obtenção dos filmes.

Na Figura 4.19 encontram-se identificados os elementos de interesse presentes nos filmes de WO_3 pré-litiados, bem como a sua respectiva percentagem atómica relativa em cada amostra. Como os resultados indicam, em todas as amostras, à excepção da amostra CB1, foi detectado tungsténio.

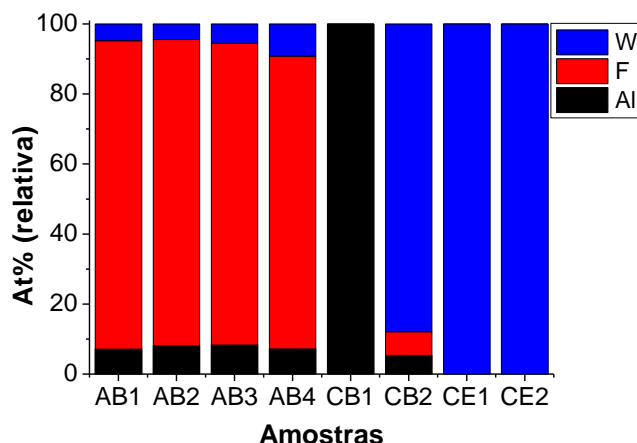


Figura 4.19. Percentagem atômica (at%) relativa dos elementos de interesse presentes nos filmes de WO_3 pré-litiados.

As amostras associadas a filmes de WO_3 pré-litiados com LiAlF_4 apresentam na sua composição Al e F, o que indica a provável presença do Li. Nas amostras obtidas por ETR, comparando a percentagem atômica relativa do Al, F e W, conclui-se que o F é o elemento dominante, sendo os teores de W e Al muito inferiores e similares. De um modo geral, verifica-se uma maior incorporação de Al e F nos filmes obtidos por ETR, comparativamente aos processados por pulverização catódica que apresentam uma percentagem atômica relativa de W superior.

A elevada incorporação de elementos como o Al e o F nos filmes processados por ETR deve-se à elevada razão de crescimento do LiAlF_4 [57]. Por outro lado, a razão de crescimento deste composto é bastante baixa (inferior a 0,01 nm/s) quando processado por pulverização catódica, sendo consequentemente a incorporação de Al, F e Li menor.

Relativamente aos resultados obtidos para os filmes de WO_3 pré-litiados com Li_2O , o W é o único elemento de interesse detectado. É de notar que tal como o LiAlF_4 , o Li_2O apresenta uma baixa razão de crescimento quando depositado por pulverização catódica, o que em teoria se traduz numa menor incorporação de Li.

Em suma, os resultados sugerem que os filmes de WO_3 pré-litiados com LiAlF_4 apresentam lítio nas suas composições, no entanto, os resultados obtidos para os filmes de WO_3 pré-litiados com Li_2O são inconclusivos.

Outra questão relacionada com a presença de lítio nos filmes obtidos consiste no modo como o lítio se encontra na estrutura do WO_3 , isto é, se se encontra inserido nos sítios intersticiais da matriz do WO_3 ou se estabelece alguma ligação química com os elementos presentes no filme. Tendo em conta que a coloração azul está associada à manifestação do electrocromismo no WO_3 , a cor apresentada pelos filmes após processamento poderia ser uma pista de que houve efectivamente pré-litiação, no entanto, visto que os filmes de WO_3 pré-litiados são bastante transparentes após deposição não se consegue esclarecer claramente esta questão.

4.3.4. Caracterização electroquímica e electro-óptica

Neste tópico, os filmes de WO_3 pré-litiados depositados à temperatura ambiente sobre ITO (comercial) por ETR e pulverização catódica serão analisados ao nível do seu desempenho como materiais EC, sendo esta análise complementada com os resultados obtidos por outras técnicas de caracterização. Estes resultados serão comparados com os obtidos para os filmes de WO_3 .

• Filmes de WO_3 + LiAlF_4 obtidos por ETR

Foram testadas quatro amostras fazendo variar a espessura do filme, entre 113 nm e 427 nm (de acordo com os dados de perfilometria), de modo a identificar a espessura ideal para a qual o filme apresenta melhor desempenho EC. Os espectros de transmitância após deposição e nos estados colorido e descolorido encontram-se representados na Figura 4.20. Na Tabela 4.10 estão resumidas as propriedades electrocrómicas determinadas para os filmes de WO_3 pré-litiados com LiAlF_4 depositados à temperatura ambiente por ETR e pulverização catódica.

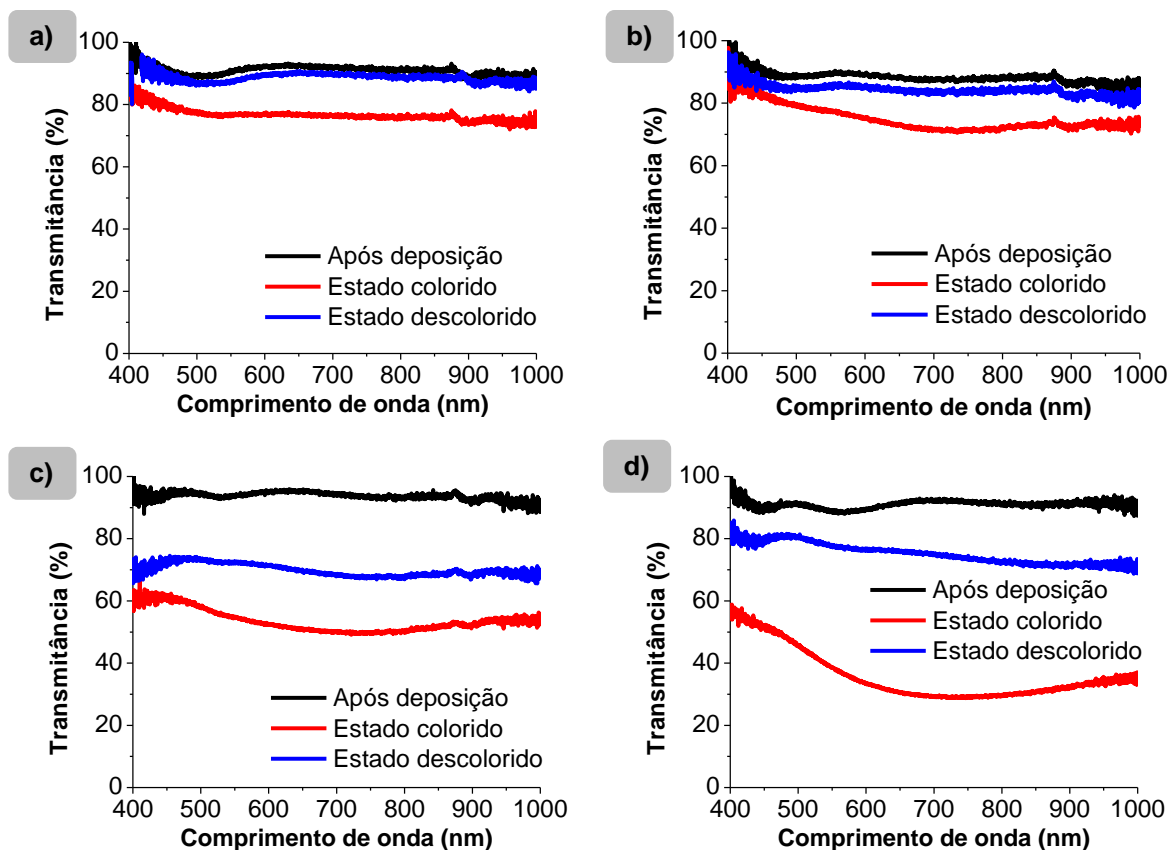


Figura 4.20. Espectros de transmitância dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por ETR após deposição e nos estados colorido e descolorido: a) AB1; b) AB2; c) AB3; d) AB4.

Como se pode verificar, os filmes apresentam elevada transmitância após deposição, em média acima de 85% na região do VIS-NIR do espectro electromagnético, e manifestam electrocromismo.

Através da Figura 4.21a verifica-se claramente que a variação da transmitância entre os estados colorido e descolorido, para um comprimento de onda de 550 nm, nos filmes com uma espessura inferior a 300 nm é muito baixa, praticamente inferior a 10%, sendo, consequentemente, a densidade óptica praticamente nula ($\Delta\text{OD} \leq 0,04$). Nas amostras mais espessas, apesar de se observar um aumento notável do desfasamento entre os espectros após deposição e no estado descolorido, superior a 13%, verifica-se também um melhoramento da densidade óptica, destacando-se a amostra AB4 que apresenta uma densidade óptica de 0,30. Comparando este valor com os obtidos para os filmes de WO_3 processados por ETR, mesmo os filmes de WO_3 mais finos do que a amostra AB4 apresentam uma densidade óptica bastante superior (por exemplo, $\Delta\text{OD} = 0,9$ para filmes de WO_3 com 235 nm de espessura).

Como se pode observar pela Figura 4.21b, as amostras analisadas atingem o máximo de coloração, no entanto, a descoloração é parcial e o processo de desintercalação é bastante mais lento, contrariamente ao que se tem observado nos filmes de WO_3 amorfos. O tempo de coloração dos filmes que apresentaram maior densidade óptica é muito semelhante ao constatado para os filmes de WO_3 obtidos por ETR, com espessura aproximada, rondando em média 18 segundos. Por outro lado, a descoloração foi superior a 25 segundos. O elevado tempo de coloração destes filmes pode ser justificado com base na elevada resistividade do WO_3 no seu estado oxidado. Por outro lado, o tempo de descoloração é potencialmente afectado pelos elementos presentes nos filmes, como o Al e o F, que dificultam o processo de desintercalação, ficando alguns iões de lítio aprisionados nos sítios intersticiais da rede do WO_3 , o que não possibilita a completa descoloração dos filmes.

De acordo com os resultados de EDS (secção 4.3.3), as amostras AB3 e AB4 apresentam na sua constituição um elevado teor de flúor, que se caracteriza pela sua elevada electronegatividade (3,98) [88]. Por outro lado, a electronegatividade do lítio é muito baixa (0,98) [89]. A elevada diferença de electronegatividades entre estes dois elementos proporciona o estabelecimento de ligações de carácter iónico, devido a forças electrostáticas [90]. É ainda de salientar que o flúor também pode ser utilizado como ião de compensação para manifestação do electrocromismo nos filmes de WO_3 , no entanto, é de notar que, neste caso, o WO_3 colora no estado oxidado quando é intercalado na sua

estrutura aniões de flúor [91]. Assim, os iões de lítio e flúor podem competir entre si para a manifestação do electrocromismo, caso se encontrem nos sítios intersticiais da matriz do WO_3 .

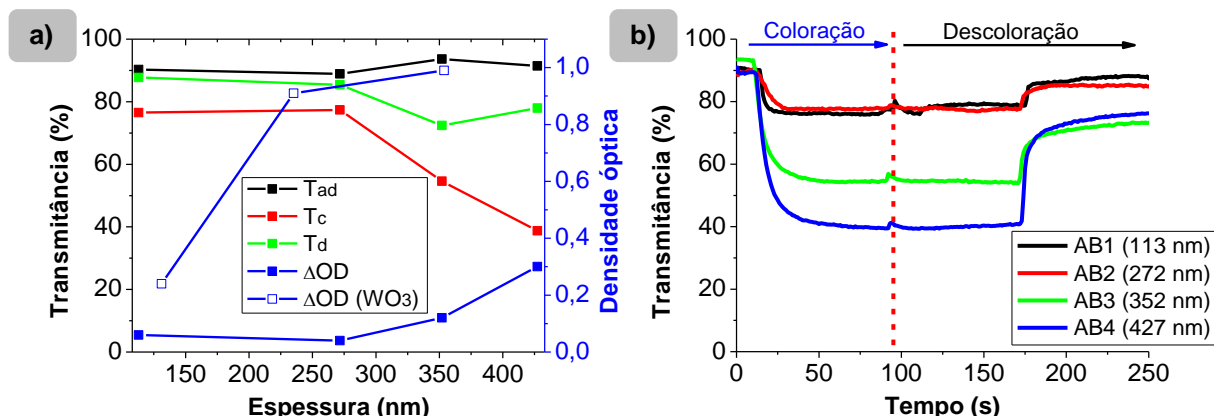


Figura 4.21. a) Variação da transmittância (após deposição e nos estados colorido e descolorido) e da densidade óptica, para um comprimento de onda de 550 nm, em função da espessura dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por ETR e comparação com a densidade óptica dos filmes de WO_3 processados pela mesma técnica. **b)** Variação temporal da transmittância (550 nm) dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por ETR.

Como se pode observar na Figura 4.22 e comprovar pelos valores obtidos para a quantidade de carga intercalada, indicados na Tabela 4.10, a quantidade de carga intercalada é muito baixa nestes filmes ($q < 12 \text{ mC}$), comparativamente com os filmes de WO_3 , devido à presença de elementos como o Al e o F que podem bloquear a incorporação de iões de lítio nos sítios intersticiais da rede do WO_3 , o que se traduz numa menor capacidade de modulação óptica. Também observa-se um desfasamento acentuado entre os patamares anterior e posterior à coloração, associado à parcial descoloração destes filmes. Nesta situação, ainda encontram-se iões de lítio incorporados nos interstícios do WO_3 .

Apesar de os valores da densidade óptica serem inferiores aos obtidos para os filmes de WO_3 , a eficiência de coloração é compensada pela baixa quantidade de carga incorporada, sendo, por isso, ligeiramente maior do que os filmes de WO_3 . Utilizando como exemplos as amostras AB3 e AA4, que apresentam espessuras similares, pode-se constatar que a amostra AB3 apresenta uma eficiência de coloração superior ($\text{CE} \approx 40 \text{ cm}^2/\text{C}$) à amostra AA4 ($\text{CE} \approx 24 \text{ cm}^2/\text{C}$).

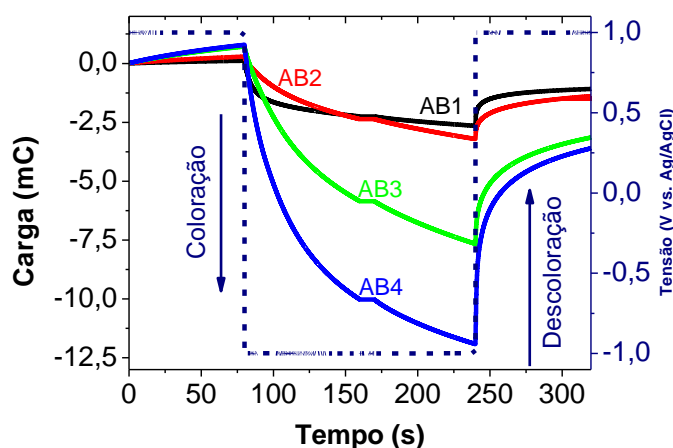


Figura 4.22. Evolução temporal da carga quando aplicado um ciclo de tensão de $\pm 1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) para coloração/ descoloração dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por ETR.

Deste modo, o comportamento EC evidenciado pelos filmes de WO_3 pré-litiados com LiAlF_4 implementando a técnica de ETR não se revela competitivo com o demonstrado pelos filmes de WO_3 obtidos por técnicas PVD. Resumidamente, apesar de a eficiência de coloração ser ligeiramente superior, os filmes não descoloram completamente, a cinética de coloração/ descoloração é bastante lenta e os filmes devem ser espessos de modo a se fazer notar a alteração da sua coloração. Também foi possível verificar que os filmes, após a interrupção da aplicação da diferença de potencial, apresentam memória óptica.

Tabela 4.10. Resumo das propriedades electrocrómicas dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por ETR.

Amostra	ΔOD (550 nm)	q (mC)	CE (550 nm) (cm^2/C)	t_c (s)	t_d (s)
AB1	0,06	2,65	32,60	7,38	33,13
AB2	0,04	3,21	19,36	14,48	29,72
AB3	0,12	4,33	39,90	17,37	36,31
AB4	0,30	11,92	36,25	18,71	25,25

Na Figura 4.23 representam-se os voltamogramas dos filmes de WO_3 pré-litiados com LiAlF_4 produzidos por ETR, que são comparados com filmes de WO_3 com espessura similar obtidos pela mesma técnica. Apesar de se notar um aumento da corrente catódica com o incremento da espessura, a área das curvas correspondentes às amostras AB1, AB2, e AB3 é muito reduzida se comparada com a amostra AB4, que é a mais espessa deste conjunto de amostras. Neste último caso, os valores de corrente registados são superiores, o que denota consequentemente um aumento da capacidade de incorporação de carga. No entanto, em comparação com os filmes de WO_3 , as curvas são muito estreitas e as correntes catódica e anódica são significativamente inferiores, o que se traduz numa menor incorporação de carga nos filmes, tal como se verificou nos resultados de cronocoulometria.

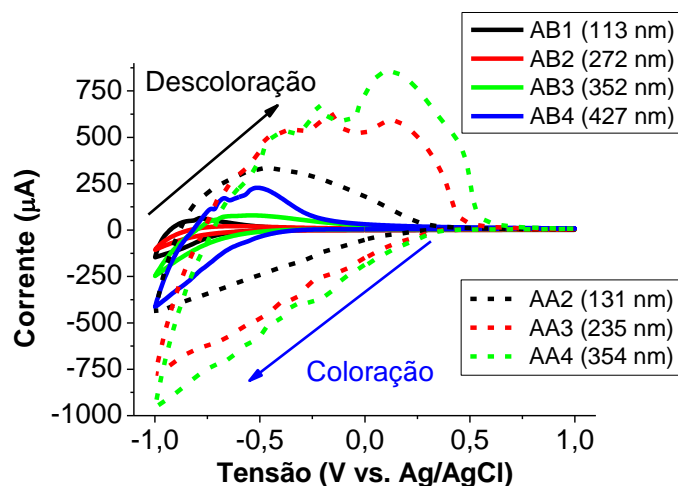


Figura 4.23. Comparação dos voltamogramas dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ com os filmes de WO_3 , com espessura aproximada, processados por ETR obtidos após cinco ciclos, utilizando como electrólito uma solução de 0,5 M $\text{LiClO}_4:\text{PC}$, como contra-eléctrodo um fio de platina e como eléctrodo de referência um microeléctrodo de Ag/AgCl . Área de contacto com o electrólito: $1,44 \text{ cm}^2$; velocidade de varrimento: 20 mV/s ; direcção inicial de varrimento: catódico.

- Filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por pulverização catódica**

Na Figura 4.24 são apresentados os espectros de transmitância após deposição e nos estados colorido e descolorido de dois filmes de WO_3 depositados por pulverização catódica. Como se pode verificar, os filmes apresentam elevada transmitância após deposição, em média acima de 80%, na região do VIS. Na região do NIR, a amostra CB2 apresenta menor transmitância quando comparada com a amostra CB1. Ao contrário do que se observou nos filmes de WO_3 pré-litiados com LiAlF_4 obtidos por ETR, os filmes testados, caracterizados por possuírem uma espessura bastante fina ($< 130 \text{ nm}$), conseguem retornar ao seu estado inicial e apresentam uma elevada modulação da transmitância.

É de notar que as amostras CB1 e CB2 apresentam uma diferença de espessuras bastante pequena (cerca de 17 nm de diferença), que é suficiente para se verificar alterações significativas na modulação óptica.

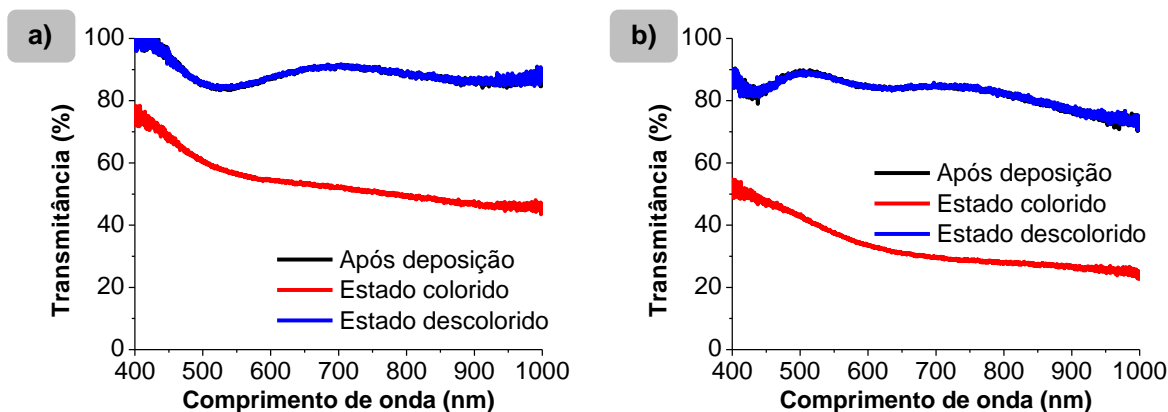


Figura 4.24. Espectros de transmitância dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por pulverização catódica após deposição e nos estados colorido e descolorido: **a)** CB1; **b)** CB2.

Pela análise da Figura 4.25a-b, pode-se afirmar que o incremento da espessura proporciona o aumento da densidade óptica dos filmes de 0,18 para 0,36, bem como do tempo de resposta dos mesmos (Tabela 4.11). Comparando a amostra CB1 com a CA5, associada a um filme de WO_3 obtido por pulverização catódica em condições de processamento idênticas e que apresenta uma espessura similar, constata-se que a densidade óptica é superior no segundo caso, no entanto, a cinética dos processos de coloração/ descoloração é praticamente idêntica.

Através da Figura 4.25b, verifica-se que as amostras analisadas atingem o máximo e o mínimo de transmitância, visto que os patamares de coloração/ descoloração permanecem estáveis. Além disso, outra observação a ser feita é que a implementação desta técnica para obtenção de filmes de WO_3 pré-litiados com LiAlF_4 proporciona uma cinética de descoloração mais acelerada do que a de coloração, contrariamente ao que se verificou no processamento destes filmes por ETR.

A justificação para a rápida descoloração demonstrada por estes filmes consiste no baixo teor de F e Al, praticamente desprezável, comparativamente com os obtidos para os filmes de WO_3 pré-litiados com LiAlF_4 processados por ETR. Como se referiu anteriormente na secção 4.3.1, os filmes de LiAlF_4 obtidos por pulverização catódica, utilizando as mesmas condições de deposição, apresentam uma razão de crescimento inferior a 0,01 nm/s, o que explica a baixa incorporação destes elementos no WO_3 na realização do *co-sputtering*. Deste modo, conclui-se que a presença destes elementos prejudica o comportamento EC dos filmes.

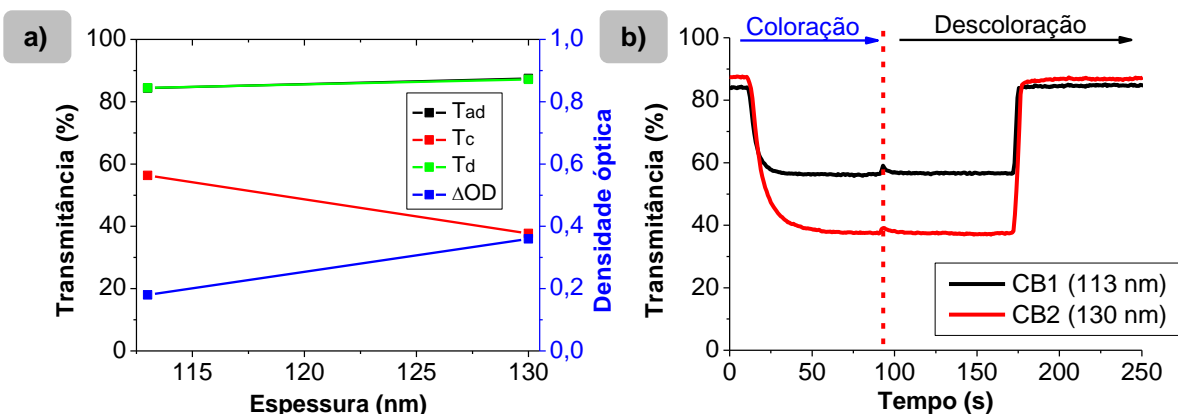


Figura 4.25. **a)** Variação da transmitância após deposição e nos estados colorido e descolorido e da densidade óptica, para um comprimento de onda de 550 nm, em função da espessura dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por pulverização catódica. **b)** Variação temporal da transmitância (550 nm) dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por pulverização catódica.

Na Figura 4.26 encontram-se representados graficamente os resultados de cronocoulometria, sendo apresentados na Tabela 4.11 os valores obtidos para a quantidade de carga intercalada. Através da Figura 4.26 é possível também verificar-se a reversibilidade do processo de intercalação dos filmes, visto que os patamares antes e após a coloração são praticamente coincidentes. Feita esta observação pode-se afirmar que, durante o processo de desintercalação, a maioria das cargas são removidas dos sítios intersticiais da matriz do WO_3 , conseguindo os filmes voltar ao estado inicial. Na amostra CB2, a quantidade de carga intercalada aumenta para o dobro do valor constatado para a

amostra CB1, que apresenta uma espessura mais fina. Visto que os processos de intercalação/ desintercalação são facilitados para estas amostras, comparativamente com os filmes de WO_3 pré-litiados com LiAlF_4 por ETR, os valores obtidos para a quantidade de carga são superiores, o que afecta a eficiência de coloração (aproximadamente $25 \text{ cm}^2/\text{C}$).

É importante referir que os filmes testados apresentam memória óptica, após a interrupção do estímulo eléctrico durante um ciclo adicional de coloração.

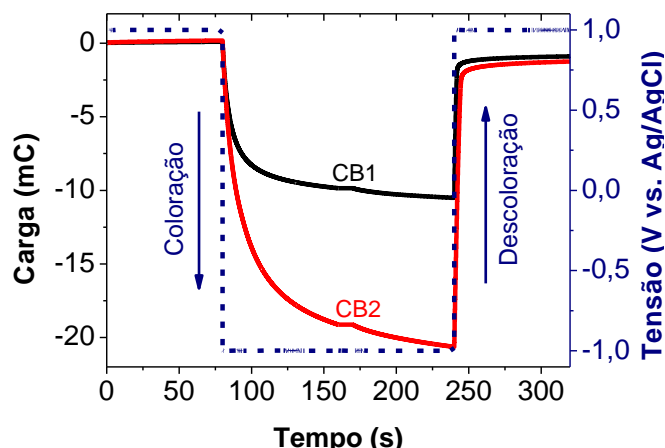


Figura 4.26. Evolução temporal da carga quando aplicado um ciclo de tensão de $\pm 1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) para coloração/ descoloração dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por pulverização catódica.

Em suma, a pré-litiação do WO_3 com LiAlF_4 , independentemente da técnica de deposição aplicada, não consegue competir com as propriedades electrocrómicas dos filmes de WO_3 . O comportamento EC destes filmes é bastante afectado pela presença de elementos como o Al e o F que dificultam os processos de intercalação/ desintercalação, quando se encontram em quantidades consideráveis, sendo estes elementos responsáveis pela fraca modulação óptica e pelo elevado tempo de descoloração.

Tabela 4.11. Resumo das propriedades electrocrómicas dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ obtidos por pulverização catódica.

Amostra	ΔOD (550 nm)	q (mC)	CE (550 nm) (cm^2/C)	t_c (s)	t_d (s)
CB1	0,18	10,51	24,66	10,52	2,28
CB2	0,36	20,63	25,12	18,98	14,02

Analisando os voltamogramas ilustrados na Figura 4.27, observa-se uma notória semelhança entre as amostras CB2 e CA5. Comparando a amostra CB2 com a amostra CB1, verifica-se que os valores de corrente são superiores e a área da curva é considerável, o que denota uma maior capacidade de incorporação de carga, tal como se verificou nos resultados de cronocoulometria.

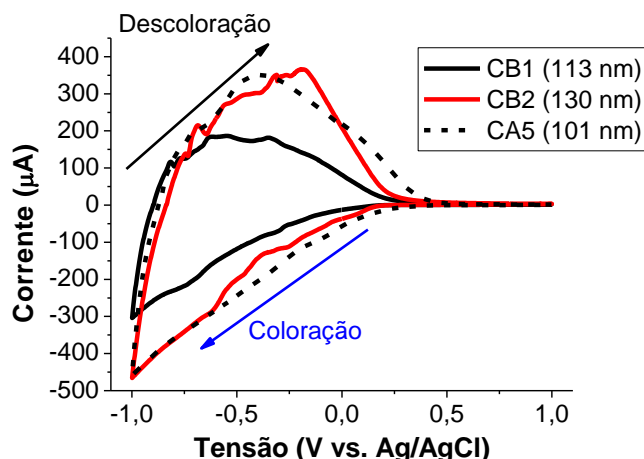


Figura 4.27. Comparação dos voltamogramas dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{LiAlF}_4$ com os filmes de WO_3 , com espessura aproximada, processados por pulverização catódica obtidos após cinco ciclos, utilizando como electrólito uma solução de 0,5 M $\text{LiClO}_4\text{:PC}$, como contra-eléctrodo um fio de platina e como eléctrodo de referência um microeléctrodo de Ag/AgCl . Área de contacto com o electrólito: $1,44 \text{ cm}^2$; velocidade de varrimento: 20 mV/s ; direcção inicial de varrimento: catódico.

• Filmes de $\text{WO}_3 + \text{Li}_2\text{O}$ obtidos por pulverização catódica

Foi ainda averiguado o efeito da pré-litiação do WO_3 com Li_2O . Com este propósito foram estudadas duas amostras (CE1 e CE2) obtidas por pulverização catódica, que apresentam diferentes espessuras (122 nm e 257 nm, respectivamente).

Pela análise dos espectros dos filmes após deposição (Figura 4.28), verifica-se que estes apresentam uma transmitância elevada, situada em média acima dos 85%, na região do VIS-NIR do espectro electromagnético. Os resultados da transmitância após deposição e no estado descolorido são praticamente coincidentes, o que indica que o processo de coloração é reversível.

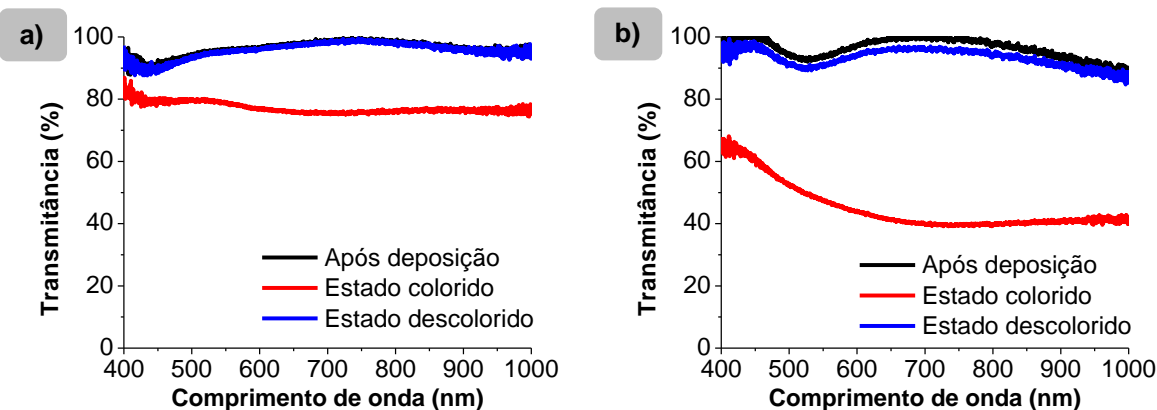


Figura 4.28. Espectros de transmitância dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{Li}_2\text{O}$ obtidos por pulverização catódica após deposição e nos estados colorido e descolorido: **a)** CE1; **b)** CE2.

Como se pode verificar pela Figura 4.29a, a variação da transmitância entre os estados colorido e descolorido, para um comprimento de onda de 550 nm, é mais acentuada no filme mais espesso, correspondente à amostra CE2, que apresenta uma densidade óptica de 0,28. Este valor é bastante inferior ao obtido para os filmes de WO_3 processados pela mesma técnica e com espessura similar.

A representação da variação temporal da transmitância (550 nm) para estes filmes é feita na Figura 4.29b. Observando as regiões associadas à coloração e descoloração, constata-se que as amostras analisadas atingem o máximo e o mínimo de transmitância, tendo em conta que a transmitância permanece estável em cada patamar por um determinado período de tempo. Relativamente ao tempo de resposta destes filmes (Tabela 4.12), a amostra CE2 colora em aproximadamente 17 segundos e descolora em 7 segundos, o que corresponde praticamente ao dobro dos tempos envolvidos na coloração/ descoloração da amostra CE1. Estes valores são muito semelhantes aos constatados para os filmes de WO_3 obtidos pela mesma técnica e com espessura aproximada.

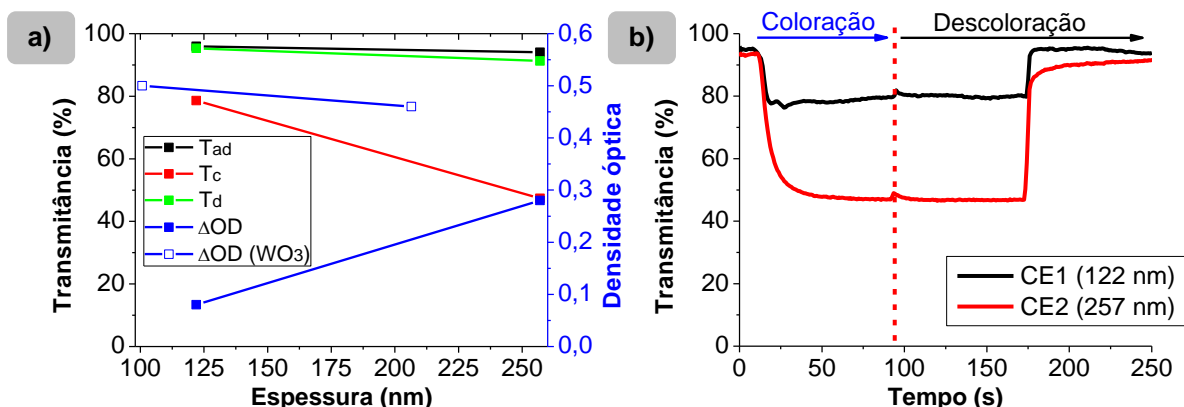


Figura 4.29. a) Variação da transmitância após deposição e nos estados colorido e descolorido e da densidade óptica, para um comprimento de onda de 550 nm, em função da espessura dos filmes de $WO_3 + Li_2O$ obtidos por pulverização catódica e comparação com a densidade óptica dos filmes de WO_3 processados pela mesma técnica. b) Variação temporal da transmitância (550 nm) dos filmes de $WO_3 + Li_2O$ obtidos por pulverização catódica.

Como se pode observar na Figura 4.30 e comprovar pelos valores obtidos para a quantidade de carga intercalada, indicados na Tabela 4.12, este parâmetro aumenta com a espessura dos filmes. Para a amostra CE1, a quantidade de carga intercalada ronda 8 mC, aumentado cerca de duas vezes para a amostra CE2, que apresenta o dobro da espessura. É ainda de notar que uma fracção das cargas que se encontram intercaladas na matriz do WO_3 ficam aprisionadas nos interstícios do WO_3 , durante o processo de descoloração. Estes valores são inferiores aos observados nos filmes de WO_3 obtidos segundo as mesmas condições e técnicas de processamento.

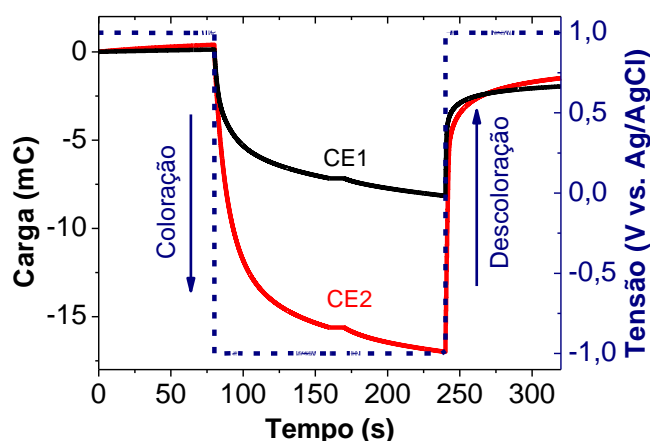


Figura 4.30. Evolução temporal da carga quando aplicado um ciclo de tensão de ± 1 V (vs. Ag/AgCl) para coloração/ descoloração dos filmes de $WO_3 + Li_2O$ obtidos por pulverização catódica.

Como consta na Tabela 4.12, a eficiência de coloração também apresenta a tendência de aumentar com a espessura, compensada pelo incremento da densidade óptica. Na amostra CE2 este parâmetro foi determinado sensivelmente em cerca de $14 \text{ cm}^2/\text{C}$, o que corresponde praticamente ao dobro do estimado para a amostra CE1 ($CE \approx 24 \text{ cm}^2/\text{C}$). Estes valores não superam a eficiência de coloração apresentada pelos filmes de WO_3 .

Conclui-se que, apesar do tempo de resposta ser similar ou mesmo idêntico às amostras CA5 e CA6, que apresentam uma espessura aproximada e que foram obtidas por pulverização catódica nas mesmas condições que as amostras CE1 e CE2, não se verifica uma melhoria da densidade óptica nem da eficiência de coloração.

Por fim, é de notar que a coloração dos filmes persiste após a interrupção do estímulo eléctrico, ou seja, apresentam memória óptica.

Em jeito de conclusão, os filmes de WO_3 pré-litiados, seja com $LiAlF_4$ ou Li_2O , obtidos por diferentes técnicas PVD não apresentam propriedades electrocrómicas interessantes que possam competir com as observadas nos filmes de WO_3 .

Tabela 4.12. Resumo das propriedades electrocrómicas dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{Li}_2\text{O}$ obtidos por pulverização catódica.

Amostra	ΔOD (550 nm)	q (mC)	CE (550 nm) (cm^2/C)	t_c (s)	t_d (s)
CE1	0,08	8,16	14,12	7,30	2,70
CE2	0,28	16,99	23,73	16,77	7,39

Os voltamogramas ilustrados na Figura 4.31 mostram que a área das curvas aumenta substancialmente com o incremento da espessura dos filmes, sendo os valores de corrente registados superiores, o que denota consequentemente um aumento da capacidade de incorporação de carga. É de notar que o perfil da curva da amostra CE1 é bastante distinto do observado na amostra CE2. Comparando as amostras CE1 e CE2 com os filmes de WO_3 , verifica-se que a área das curvas é muito inferior, sendo menor a carga incorporada, como se verificou nos dados de cronocoulometria.

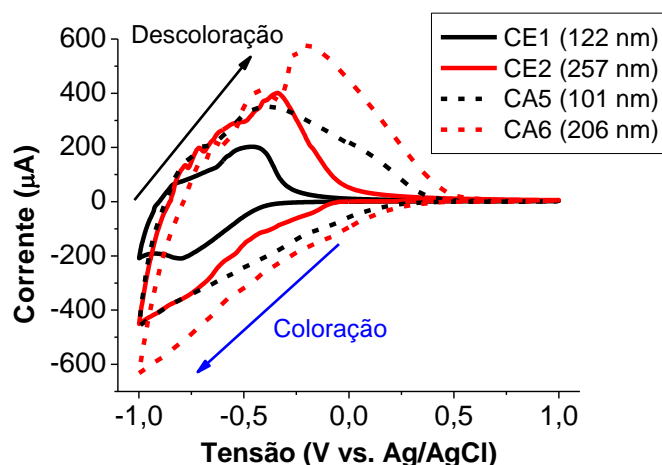


Figura 4.31. Comparação dos voltamogramas dos filmes de $\text{WO}_3 + \text{Li}_2\text{O}$ com os filmes de WO_3 , com espessura aproximada, processados por pulverização catódica obtidos após cinco ciclos, utilizando como electrólito uma solução de 0,5 M $\text{LiClO}_4:\text{PC}$, como contra-eléctrodo um fio de platina e como eléctrodo de referência um microeléctrodo de Ag/AgCl . Área de contacto com o electrólito: $1,44 \text{ cm}^2$; velocidade de varrimento: 20 mV/s ; direcção inicial de varrimento: catódico.

• Estabilidade cíclica

Para este estudo foram testadas as amostras AB4, CB2 e CE2 que se destacaram pela sua densidade óptica, sendo os resultados apresentados na Figura 4.32. A representação gráfica dos valores obtidos para as transmitâncias T_c e T_d após 1, 10, 20, 30, 40 e 50 ciclos de coloração/descoloração encontra-se no Anexo G. Foi estimado o tempo de vida (em ciclos) dos filmes para uma variação da transmitância final de 0% e 10%, sendo os cálculos efectuados para este propósito apresentados no Anexo H. A Tabela 4.13 sumariza os valores obtidos para o tempo de vida (em ciclos), considerando os valores assumidos para a variação da transmitância final ($\Delta T = 0$ e 15%). Observando os resultados obtidos para os filmes de WO_3 pré-litiados, conclui-se que existe uma diferença significativa na variação da transmitância para os filmes de WO_3 pré-litiados com LiAlF_4 , devido à presença de elementos como o F e o Al que contribuem para a degradação das propriedades electrocrómicas.

A amostra AB4 inicialmente apresenta uma variação da transmitância entre os estados colorido e descolorido razoável ($\Delta T \approx 40\%$), mas perde de imediato e continuamente as capacidades de coloração/descoloração com a aplicação sucessiva de vários ciclos de coloração/descoloração. O mesmo se constata para a amostra CB2, no entanto, a variação da transmitância permanece praticamente constante até ao 8º ciclo, altura a partir da qual se observa uma diminuição acentuada da transmitância nos patamares de coloração e descoloração, sendo mais notável no primeiro caso. Em ambas as amostras não se observa um patamar onde a resposta estabiliza, verificando-se antes um afunilamento contínuo dos patamares de coloração e descoloração, que conduz à perda acentuada da capacidade de coloração/descoloração, de tal modo que após 50 ciclos as amostras AB4 e CB2 apresentam, respectivamente, uma perda total de 70% e 50% da variação da transmitância inicial entre os estados colorido e descolorido. Consequentemente, o comportamento

evidenciado por estas amostras tem repercursões no tempo de vida que é bastante baixo (inferior a 100 ciclos) e inferior ao estimado para os filmes de WO_3 obtidos por diferentes técnicas PVD.

Por outro lado, a amostra CE2 destaca-se pela sua elevada modulação óptica ($\Delta T \approx 64\%$ no 1º ciclo) e por apresentar uma variação da transmitância entre os estados colorido e descolorido bastante estável e praticamente invariante ao longo do tempo em que o teste foi realizado. Em termos quantitativos, foi estimada uma perda total de aproximadamente 11% da variação da transmitância inicial, o que se reflecte no seu elevado tempo de vida (cerca de 438 ciclos), que é mais do que o dobro do determinado para os filmes de WO_3 .

Em jeito de conclusão, a amostra CE2 distingue-se pela sua estabilidade cíclica, elevado tempo de vida e elevada modulação óptica.

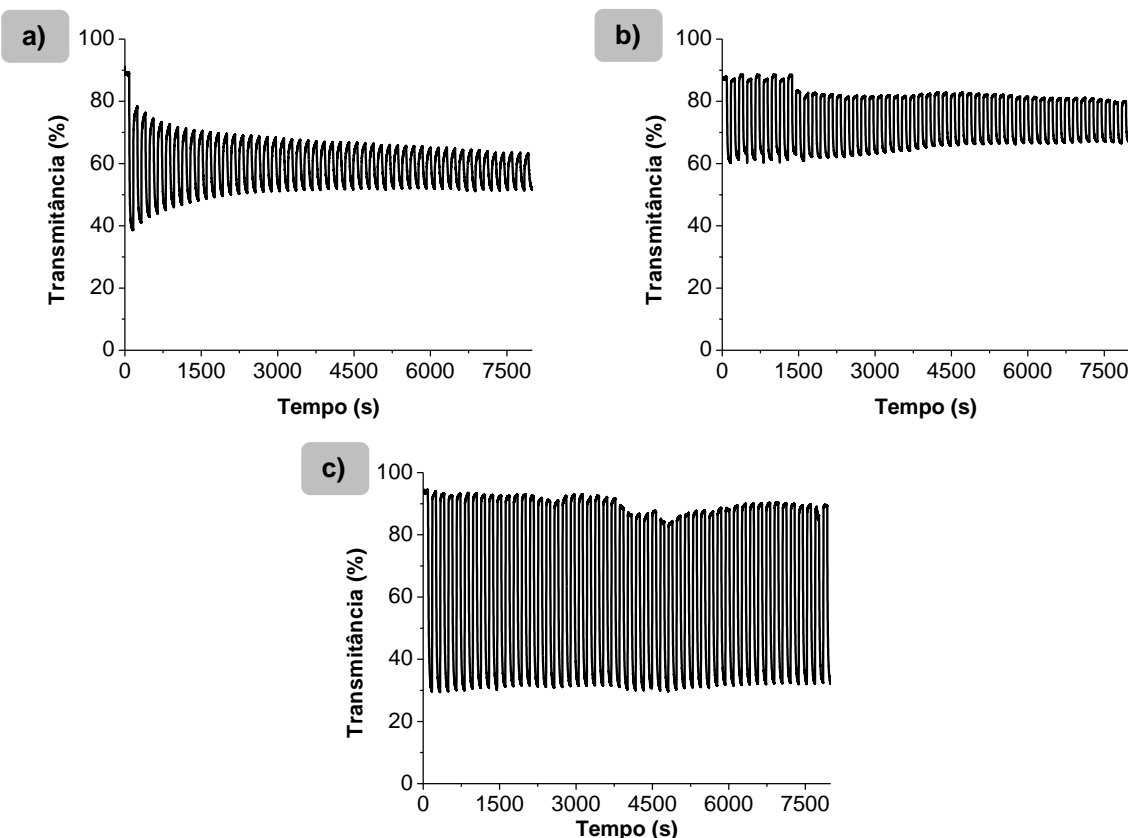


Figura 4.32. Variação temporal da transmitância durante 50 ciclos consecutivos de coloração e descoloração: **a)** AB4; **b)** CB2; **c)** CE2.

Tabela 4.13. Estimativa do tempo de vida dos filmes de WO_3 obtidos por diferentes técnicas PVD.

Amostra	Tempo de vida assumindo $\Delta T = 10\%$ (ciclos)	Tempo de vida assumindo $\Delta T = 0\%$ (ciclos)
AB4	45	66
CB2	58	96
CE2	368	438

4.4. Caracterização eléctrica dos ECTFTs produzidos

Seguidamente, apresentam-se os resultados respeitantes à caracterização do comportamento eléctrico do ECTFT em que a camada semicondutora baseia-se num filme fino de WO_3 (Figura 4.33), sendo resumidos os parâmetros eléctricos obtidos para este dispositivo na Tabela 4.14, tendo em conta o tempo de varrimento aplicado. No entanto, não são apresentados os resultados obtidos para o ECTFT constituído por um filme fino de WO_3 pré-litiado com LiAlF_4 , visto que o dispositivo produzido não apresentou efeito de campo.

Em primeiro lugar, é sabido que a mudança de cor está associada a uma mudança da condutividade nos materiais EC [16], que se utilizados como camada semicondutora num transístor pode dar origem

a dispositivos com dupla funcionalidade (modulação eléctrica e óptica), ou seja, um dispositivo que pode funcionar como interruptor num circuito eléctrico mudando simultaneamente a sua coloração. Assim, na análise dos ECTFTs deve-se ter em conta a tensão de funcionamento do dispositivo (V_{on}), a razão de corrente on/ off e a modulação da transmitância.

Pela análise do ECTFT com WO_3 verifica-se que o WO_3 comporta-se como um material isolante antes do processo de intercalação. O dispositivo apresenta uma baixa tensão V_{on} de $-0,8$ V, a partir da qual se verifica a alteração das propriedades eléctricas do WO_3 , comportando-se como um semiconductor tipo n.

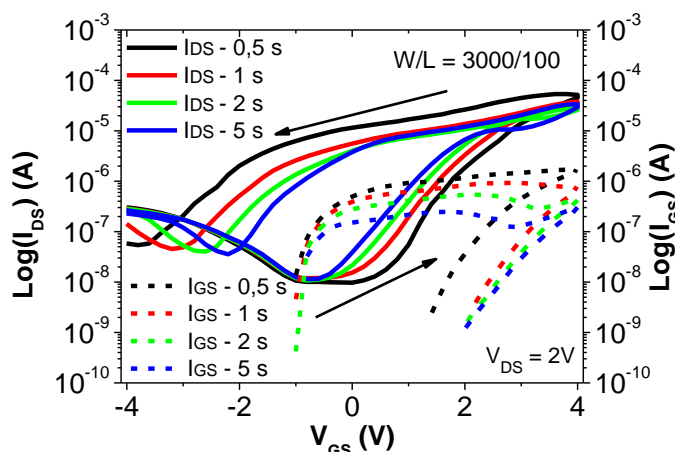


Figura 4.33. Curvas de transferência do ECTFT produzido com WO_3 .

Com o aumento da tensão V_{GS} ocorre a redução (e coloração) da camada EC. Assim, observa-se um aumento abrupto da corrente a partir da tensão V_{on} que progride à medida que o canal se reduz (colora), o que indica a rápida modulação da condutividade eléctrica e coloração do filme. Invertendo o sentido do varrimento, verifica-se que a corrente permanece praticamente inalterada antes de se dar início à oxidação do WO_3 . A oxidação ocorre também para tensões V_{GS} negativas que despoletam o processo de desintercalação iónica, no entanto, a tensão V_{GS} necessária aplicar para o dispositivo ficar no estado desligado (V_{off}) varia consoante o tempo de varrimento, sendo este valor cada vez mais próximo da tensão V_{on} para tempos de varrimento mais longos.

A razão on/off ronda cerca de três ordens de grandeza, sendo notável a alteração de condutividade do WO_3 . Simultaneamente, verificou-se uma modulação da transmitância de 30%.

O dispositivo apresenta histerese, sendo o processo de intercalação o mecanismo que influencia a alteração da condutividade constatada na camada do WO_3 . Como se pode verificar, para tempos de varrimento mais curtos há uma maior histerese, havendo um estreitamento da curva para tempos mais longos, o que demonstra que a histerese varia consoante o tempo de varrimento aplicado. A curva de transferência fica melhor definida para um varrimento mais longo, neste caso, de 5 segundos, em que se verifica uma menor histerese.

Conseguiu-se, deste modo, reunir esta dupla funcionalidade no ECTFT que usa WO_3 como semiconductor. No entanto, a utilização de WO_3 pré-litiado com $LiAlF_4$ como camada semicondutora em TFTs não se mostrou vantajosa na performance do dispositivo produzido, o qual não apresentou efeito de campo. O mau desempenho do dispositivo está relacionado certamente com a presença de elementos como o F e o Al, tal como foi explicado anteriormente, que prejudicam o desempenho do material EC.

Tabela 4.14. Parâmetros eléctricos obtidos das curvas de transferência variando o tempo de varrimento para o ECTFT de WO_3 .

Camada semicondutora	Tempo de varrimento (s)	I_{on}/I_{off}	V_{on} (V)	V_{off} (V)
WO_3	0,5	$4,49 \times 10^3$	-0,8	-3,8
	1	$3,06 \times 10^3$	-0,8	-3,2
	2	$2,41 \times 10^3$	-0,8	-2,6
	5	$2,59 \times 10^3$	-0,8	-2,2

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

No decorrer deste trabalho, procedeu-se ao estudo e optimização das condições de processamento de filmes de WO_3 e WO_3 pré-litiado obtidos por técnicas PVD, como ETR e pulverização catódica de RF assistida por magnetron, com o fim de integrar a camada EC (semicondutora) optimizada em ECTFTs com uma configuração planar. A última etapa consistiu na caracterização eléctrica dos ECTFTs produzidos, comparando um dispositivo em que a camada semicondutora baseia-se num filme fino de WO_3 com outro constituído por WO_3 pré-litiado com LiAlF_4 , tendo sido os filmes EC depositados à temperatura ambiente por pulverização catódica. Apresentam-se de seguida as principais conclusões deste trabalho, bem como algumas sugestões para desenvolvimento futuro.

5.1. Conclusões finais

No que diz respeito às etapas de deposição, caracterização e optimização da camada EC, verificou-se que as condições e os métodos de processamento implementados, bem como a realização de tratamentos superficiais e/ou térmicos têm uma forte influência nas propriedades dos filmes obtidos, designadamente, estruturais, composicionais, ópticas, electroquímicas e electro-ópticas.

O tratamento superficial por UV- O_3 realizado aos substratos, previamente à deposição da camada EC, mostrou-se eficaz e essencial na optimização da adesão dos filmes de WO_3 pré-litiados depositados por ETR ao substrato e desnecessário no caso dos filmes obtidos por pulverização catódica.

Por meio das técnicas e condições de deposição aplicadas para obtenção da camada EC, conseguiu-se, de um modo geral, obter filmes finos, transparentes e que manifestam electrocromismo.

As técnicas de deposição aplicadas permitiram que diferentes parâmetros de processamento fossem explorados, os quais têm influência directa na espessura e razão de crescimento dos filmes e, consequentemente, nas propriedades dos mesmos. Nas deposições realizadas por pulverização catódica, apesar de exigirem tempos de deposição alargados, devido à baixa razão de crescimento dos filmes (inferior a 0,09 nm/s, no caso dos WO_3 , e inferior a 0,01 nm/s, no caso dos precursores de lítio), houve uma maior reprodutibilidade nas características dos filmes comparativamente com os obtidos por ETR. Neste último caso, a razão de crescimento foi difícil de ser controlada.

No que se refere à caracterização dos filmes de WO_3 por EE, observou-se que o modelo proposto apresenta um bom ajuste aos resultados experimentais, mas o mesmo não se verificou no caso dos filmes de WO_3 recozidos a temperaturas superiores a 300 °C (inclusive), devido à gradual transição de uma estrutura amorfa para uma estrutura cristalina, tal como confirmam os resultados de DRX.

Relativamente aos resultados de DRX, os filmes de WO_3 exibem uma estrutura cristalina quando recozidos a temperaturas superiores a 300°C que se mantém a 500 °C. As estruturas cristalinas identificadas para os filmes depositados por ETR e pulverização catódica correspondem na sua maioria, respectivamente, à fase ortorrômbica e tetragonal do WO_3 , no entanto, os filmes apresentam certamente uma mistura de fases. A cristalização ocorre mais cedo para o filme obtido por ETR.

Comparando estes resultados com os filmes de WO_3 pré-litiados, tornou-se claro que a adição de precursores de lítio influencia as propriedades estruturais dos filmes, verificando-se, de um modo geral, o início da cristalização para temperaturas de recozimento superiores. O filme de WO_3 pré-litiado com LiAlF_4 obtido por ETR é amorfo para temperaturas inferiores a 500 °C. Por outro lado, os difractogramas que correspondem à pré-litiação do WO_3 com LiAlF_4 por pulverização catódica evidenciam a presença maioritária da fase tetragonal do WO_3 , tal como no filme de WO_3 obtido pela mesma técnica e na mesma gama de temperaturas de recozimento. Do mesmo modo, mas só para o recozimento realizado a 500 °C, o filme de WO_3 pré-litiado com Li_2O obtido por pulverização catódica cristaliza maioritariamente segundo a estrutura tetragonal do WO_3 .

Pela análise composicional dos filmes de WO_3 pré-litiados com LiAlF_4 verificou-se que o processamento destes filmes por ETR proporciona uma maior incorporação de Al e F, sendo o F o elemento dominante, comparativamente aos processados por pulverização catódica que apresentam baixo teor destes elementos químicos. A presença de Al e F nestes filmes é um forte indício em como o Li foi incorporado nos filmes, no entanto, os resultados obtidos para os filmes de WO_3 pré-litiados com Li_2O permanecem inconclusivos. Além disso, não se conseguiu esclarecer claramente o modo como o Li se encontra incorporado na estrutura do WO_3 .

Através da avaliação das propriedades electroquímicas e electrocrómicas dos filmes produzidos, verificou-se que a espessura dos filmes é uma característica importante que contribui para o aumento da densidade óptica, no entanto, a cinética de coloração/ descoloração é cada vez mais lenta e a quantidade de carga incorporada aumenta, por vezes de tal modo, penalizando a eficiência de coloração.

Os filmes de WO_3 obtidos por ETR apresentam maior densidade óptica bem como uma maior capacidade de incorporação de carga, comparativamente com os obtidos por pulverização catódica. Neste último caso, a eficiência de coloração é superior, no entanto, o tempo de resposta aparenta ser maior, quando comparados com filmes processados por ETR e com espessura aproximada.

Relativamente aos filmes de WO_3 recozidos, verificou-se que as propriedades estruturais afectam o desempenho EC dos mesmos. A cristalização dos filmes dificulta os processos de intercalação/ desintercalação, sendo praticamente imperceptível a manifestação do electrocromismo. Também verificou-se que a adição de uma camada de WO_3 amorfo por pulverização catódica, em condições idênticas, sobre os filmes recozidos não contribui para o melhoramento do desempenho EC.

No que respeita aos filmes de WO_3 pré-litiados, verificou-se, de um modo geral, que o comportamento evidenciado pelos mesmos não se revelou competitivo com o demonstrado pelos filmes de WO_3 . Os filmes testados manifestaram electrocromismo e apresentaram memória óptica e elevada transmitância após-deposição, tal como se constatou nos filmes de WO_3 .

Nos filmes de WO_3 pré-litiados com LiAlF_4 por ETR, apesar de a eficiência de coloração ser ligeiramente superior à dos filmes de WO_3 obtidos por diferentes técnicas PVD, compensada pela menor quantidade de carga intercalada, constatou-se que os filmes não descoloram completamente, a cinética de coloração/ descoloração é bastante lenta, os filmes devem ser espessos de modo a se fazer notar a alteração da sua coloração e a sua densidade óptica é inferior. Por outro lado, o processamento destes filmes por pulverização catódica proporciona uma menor incorporação de elementos provenientes do LiAlF_4 , tendo-se, por isso, verificado um aumento da densidade óptica, a completa descoloração dos filmes, uma descoloração mais rápida, no entanto, a eficiência de coloração é afectada pela maior capacidade de incorporação de carga. Deste modo, a presença de elementos como o Al e o F prejudica o desempenho da camada EC, visto que dificultam os processos de intercalação/ desintercalação.

A pré-litiação do WO_3 com Li_2O por pulverização catódica também não mostrou revelar propriedades electrocrómicas e electroquímicas que possam competir com as observadas nos filmes de WO_3 .

No estudo do tempo de vida (em ciclos) dos filmes EC concluiu-se que as amostras CA11_AC500 e CE2 associadas, respectivamente, a um filme de WO_3 com dupla camada amorfa/ recozida a 500°C e a um filme pré-litiado com Li_2O obtidos por pulverização catódica, apresentam maior estabilidade e durabilidade cíclica, destacando-se a amostra CE2 por apresentar maior tempo de vida (estimado).

Relativamente ao objectivo principal deste trabalho, verificou-se que a incorporação de filmes de WO_3 em transístores permite obter um dispositivo que apresenta uma baixa tensão de funcionamento (cerca de $-0,8\text{ V}$), bem como uma modulação de transmitância de 30% e alteração da condutividade superior a 3 ordens de grandeza. Deste modo, foi produzido um dispositivo que pode funcionar como interruptor num circuito eléctrico mudando a sua cor simultaneamente, não se tendo verificado o mesmo na utilização de WO_3 pré-litiado com LiAlF_4 como camada semicondutora em ECTFTs.

5.2. Perspectivas futuras

Tendo em conta que o trabalho executado se encontra numa fase introdutória e sendo o tema em questão ainda pouco explorado ao nível das aplicações de materiais EC convencionais em transístores, existem muitas considerações a serem feitas como sugestões para trabalho futuro.

Apesar dos resultados apresentados não terem sido favoráveis à melhoria das propriedades electrocrómicas através da pré-litiação do WO_3 com electrólitos inorgânicos implementando técnicas PVD à temperatura ambiente, seria interessante aprofundar este estudo recorrendo a diferentes precursores de lítio (por exemplo, niobato de lítio – LiNbO_3) e materiais EC (por exemplo, NiO e V_2O_5) e a outros métodos de processamento (por exemplo, evaporação térmica assistida por canhão de electrões e *spin coating*). Adicionalmente, também deve ser investigada e optimizada a influência das diferentes camadas que constituem um dispositivo EC, como os contactos eléctricos, o electrólito e o substrato, nas propriedades electrocrómicas dos filmes. Apesar de neste trabalho ter sido usado exclusivamente substratos rígidos à base de vidro, seria interessante implementar esta tecnologia em substratos flexíveis e de baixo custo, como o papel e o PET (politereftalato de etileno), que têm sido aplicados com sucesso no CENIMAT/I3N.

Como se verificou ao longo deste trabalho, o tempo de resposta dos filmes EC produzidos revelou-se muito demorado. Visto que uma das preocupações no desenvolvimento de um dispositivo EC relaciona-se com o tempo necessário para que ocorra a coloração/ descoloração, o recurso a materiais EC nanoestruturados/ nanopartículas pode revelar-se uma alternativa viável aos filmes contínuos por proporcionarem o aumento da área de contacto com o electrólito, o que promove os processos de intercalação/ desintercalação dos iões na camada EC, de modo a facilitar as reacções electroquímicas responsáveis pela modulação das propriedades ópticas e eléctricas dos mesmos.

Sendo um dos problemas envolvidos na caracterização dos filmes pré-litiados a detecção do lítio, caracterizado por ser um elemento químico leve e, por isso, difícil de ser detectado, deve-se procurar uma forma de averiguar se o lítio se encontra incorporado nos filmes e de que forma. Adicionalmente, apesar de os resultados de EE obtidos para os filmes pré-litiados não constarem neste trabalho, devido ao mau ajuste do modelo utilizado aos resultados experimentais, deve ser construído um modelo mais complexo que se adequa ao estudo das propriedades ópticas destes materiais, bem como dos filmes de WO_3 sujeitos a um tratamento térmico pós-processamento. Além disso, para uma melhor estimativa da temperatura de transição das propriedades estruturais dos filmes EC seria interessante realizar, por exemplo, ensaios de calorimetria diferencial de varrimento.

É ainda de salientar que a caracterização electroquímica e electro-óptica dos filmes produzidos se revelou um grande desafio, devido à elevada sensibilidade do equipamento utilizado para aquisição de dados, que teve grande influência sobre os resultados obtidos, do tempo necessário despendido para a montagem correcta da célula electroquímica e da baixa estabilidade química da solução electrolítica, o que não permite a aplicação de vários ciclos consecutivos de coloração/ descoloração. Estas dificuldades contribuíram para a necessidade de se repetir várias vezes as medições, devido a erros detectados durante a realização das mesmas. Deste modo, seria adequado alterar a montagem experimental utilizada para este fim e desenvolver uma célula electroquímica mais simples e capaz.

Relativamente ao objectivo principal deste trabalho, apesar das limitações encontradas nos filmes pré-litiados ao nível da sua performance quando incorporados em ECTFTs, seria interessante fazer uma diferente abordagem relativamente à disposição, dimensão e configuração dos dispositivos e compatibilidade entre o material EC e o electrolito, por exemplo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Granqvist, C.G.; Oxide electrochromics: an introduction to devices and materials. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 99 (2012) 1–13.
- [2] Avendaño, A.; Azens, A.; Niklasson, G.A.; Granqvist, C.G.; Sputter deposited electrochromic films and devices based on these: Progress on nickel-oxide based films. *Materials Science and Engineering B* 138 (2007) 112–117.
- [3] Granqvist, C.G.; Oxide electrochromics: Why, how and whither. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 203-208.
- [4] Granqvist, C.G. et al.; Electrochromic foil-based devices: Optical transmittance and modulation range, effect of ultraviolet irradiation, and quality assessment by 1/f current noise. *Thin Solid Films* 516 (2008) 5921–5926.
- [5] Deb, S.K.; A novel electrophotographic system. *Appl. Opt. Suppl.* 3 (1969) 192.
- [6] Deb, S.K.; Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. *Philosophical Magazine*, Vol. 27, Iss. 4 (1973).
- [7] Sharbatdaran, M.; Novinrooz, A.; Noorkojouri, H.; Preparation and Characterization of WO₃ Electrochromic Films Obtained by the Sol-Gel Process. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, vol.25, no.2 (2006).
- [8] Wang, J.; Sun, X.W.; Jiao, Z.; Application of Nanostructures in Electrochromic Materials and Devices: Recent Progress. *Materials* 2010, 3, 5029-5053.
- [9] Granqvist, C.G.; *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2002.
- [10] Monk, P.M.S.; Mortimer, R.J.; Rosseinsky, D.R.; *Electrochromism and Electrochromic Devices*, Cambridge University Press, 2007.
- [11] Monk, P.M.S.; Mortimer, R.J.; Rosseinsky, D.R.; *Electrochromism: Fundamentals and Applications*. VCH, Weinheim (1995).
- [12] Niklasson, G.A.; C.G., Granqvist; Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 127–156.
- [13] Granqvist, C.G.; Avendaño, E; Azens, A.; Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances. *Thin Solid Films* 442 (2003) 201-211.
- [14] Rodrigues, L.C.; Barbosa, P.C., Silva, M.M., Smith, M.J.; Gonçalves, A.; Fortunato, E.; Application of hybrid materials in solid-state electrochromic devices. *Optical Materials* 31 (2009) 1467–1471.
- [15] Munshi, M.Z.A; *Handbook of Solid State Batteries & Capacitors*. World Scientific, 1995, pg. 557.
- [16] Regragui, M. et al.; Electrochromic effect in WO₃ thin films prepared by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 77 (2003) 341–350.
- [17] <http://www.cienciaviva.pt/temosciencia/papel.asp>, consultado a 12/09/13.
- [18] Bamfield, P.; Hutchings, M.G., *Chromic Phenomena; technological applications of colour chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2010.
- [19] Somani, P.R.; Radhakrishnan, S.; Electrochromic materials and devices: present and future. *Materials Chemistry and Physics*, 77 (2002), 117-133.
- [20] <http://w3.unisa.edu.au/mawsoninstitute/images/electrochromicmaterials.jpg>, consultado a 12/09/13.
- [21] Monk, P.M.S.; Mortimer, R.J.; Rosseinsky, D.R.; *Electrochromism: Fundamentals and Applications*. VCH, Weinheim (1995), pg. 5-6.
- [22] Valadas, J.C.E., *Janelas de transmitância regulável*, Tese de mestrado, Departamento de Ciências dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (2009).
- [23] Granqvist, C.G.; *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2002, pg. 4-5.
- [24] Torresi, R.M.; Oliveira, S.C.; Torresi, S.I.C.; Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. *Química Nova*, 23 (1) (2000).

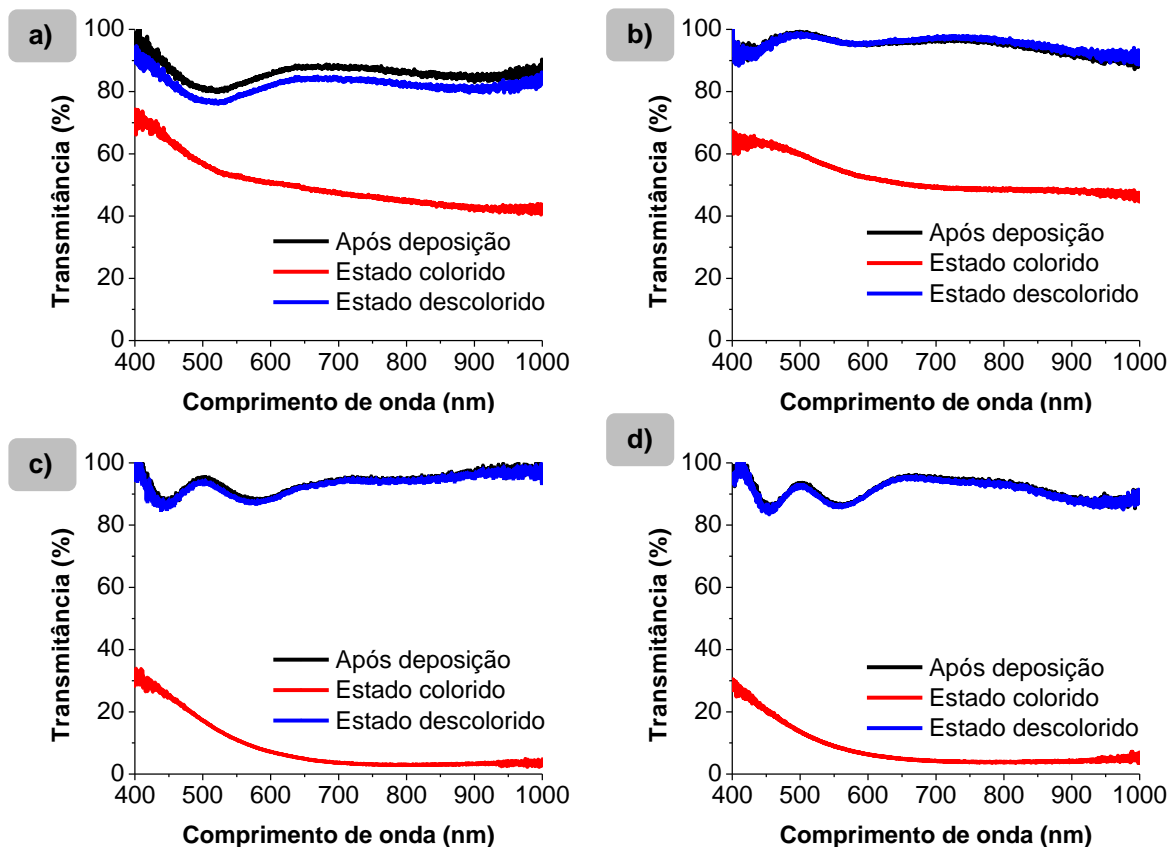
- [25] Bange, K.; Colouration of oxide tungsten oxide films: A model for optically active coatings. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 58 (1999) 1-131.
- [26] Correia, N. et al.; Papel interactivo – produção e caracterização de dispositivos electrocrómicos em papel. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, Vol. 21, n.º 1/2, 2009.
- [27] Green, S.; Backholm, J.; Georén, P.; Granqvist, C.G.; Niklasson, G.A.; Electrochromism in nickel oxide and tungsten oxide thin films: Ion intercalation from different electrolytes. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 2050–2055.
- [28] Xuping, Z.; Haokang, Z.; Qing, L. Hongli, L.; An all-solid-state inorganic electrochromic display of WO₃ and NiO films with LiNbO₃ ion conductor. *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 21, no.5 (2000).
- [29] Granqvist, C.G.; *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2002, pg. 6.
- [30] Antonaia, A., Addonizio, M.L.; Minarini, C.; Polichetti, T.; Vittori-Antisari, M.; Improvement in electrochromic response for an amorphous/ crystalline WO₃ double layer. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 2221–2227.
- [31] Granqvist, C.G.; *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2002, pg. 8.
- [32] Gillaspie, D.T.; R.C., Tenent; Dillon, A.C.; Metal-oxide films for electrochromic applications: present technology and future directions. *J. Mater. Chem.*, 20, 9585–9592 (2010).
- [33] Granqvist, C.G.; Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 60 (2000) 201-262.
- [34] Munshi, M.Z.A; *Handbook of Solid State Batteries & Capacitors*. World Scientific, 1995, pg. 558.
- [35] Monk, P.M.S.; Mortimer, R.J.; Rosseinsky, D.R.; *Electrochromism: Fundamentals and Applications*. VCH, Weinheim (1995), pg. 8-17.
- [36] Barbosa, P.C.V.; *Desenvolvimento de novos electrólitos poliméricos sólidos*. Tese de Doutorado, Universidade do Minho, Escola de Ciências (2010).
- [37] <http://www.paperdisplay.se/Portals/81/itemimageslarge/0f984d8f-972b-4929-8fd8-995ae6c8b5ce.jpg>, consultado a 9/7/13.
- [38] <http://www.weblogsinc.com/common/images/6607148736071248.JPG?0.33155454939728146>, consultado a 7/12/12.
- [39] <http://www.aandetrading.com/gentex/autodimming.jpg>, consultado a 7/12/12.
- [40] <http://theplaneblog.files.wordpress.com/2012/10/787-window.jpg?w=625&h=390&crop=1>, consultado a 7/12/12.
- [41] Berggren, M. et al.; Active Matrix Displays Based on All-Organic Electrochemical Smart Pixels Printed on Paper. *Advanced Materials*, 14 (2002) 1460.
- [42] Nilsson, D.; Robison, N.; Berggren, M.; Forchheimer, R.; Electrochemical Logic Circuits. *Advance Materials*, 17 (2005) 353
- [43] Blaudeck, T.; Ersman, P.A.; Sandberg, M.; Heinz, S.; Laiho, A.; Liu, J.; Engquist, I.; Berggren, M.; Baumann, R.R.; Simplified Large-Area Manufacturing of Organic Electrochemical Transistors Combining Printing and a Self-Aligning Laser Ablation Step. *Advance Functional Materials*, 22 (2012) 2939-2948.
- [44] Said, E.; Andersson, P.; Engquist, I.; Crispin, X.; Berggren, M.; Electrochromic display cells driven by an electrolyte-gated organic field-effect transistor. *Organic Electronics* 10 (2009) 1195–1199.
- [45] Morse, D.E. et al.; Electrochromic devices and thin film transistors from a new family of ethylenedioxythiophene based conjugated polymers. *New J. Chem.*, 2011, 35, 1327–1334.
- [46] Martins, R.F.D.P.; Fortunato, E.M.C.; Electrochromic thin film transistors with lateral or vertical structure using functionalized or non-functionalized substrates and method of manufacturing same. Patent Application Publication, US20120081774 A1, 2012.
- [47] Pereira, L.; *Produção e caracterização de silício policristalino e sua aplicação a TFTs.*, Departamento de Ciência dos Materiais: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (2008).

- [48] Barquinha, P.; Desenvolvimento de transístores de película fina (TFTs) baseados em óxidos semicondutores. Departamento de Ciência dos Materiais: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (2010).
- [49] Pimentel, A.; Desenvolvimento de películas à base de ZnO, condutoras e resistivas para aplicação em electrónica transparente. Departamento de Ciência dos Materiais: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (2006).
- [50] Barros, R.; Desenvolvimento de óxidos semicondutores tipo-p para aplicação em transístores de filme fino. Departamento de Ciência dos Materiais: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (2009).
- [51] http://www.cleanroom.byu.edu/MOSFET_calc.parts/14.jpg, consultado a 10-09-13.
- [52] <http://www.nature.com/nature/journal/v457/n7230/images/nature07727-f1.2.jpg>, consultado a 10-09-13.
- [53] http://nanohub.org/resource_files/2012/08/15081/slides/010.07.jpg, consultado a 10-09-13.
- [54] Mattox, D.; Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition). Kidlington, Elsevier, 2010.
- [55] Brás, B.; Ferreira, I.; Baterias de Filme Fino de Papel. *C.Tecn. Mat.* (2010) vol.22, n.1-2, pp. 14-28.
- [56] <http://www.scielo.oces.mctes.pt/img/revistas/ctm/v22n1-2/22n1-2a03f2.jpg>, consultado a 14-09-13.
- [57] Correia, N.; Produção e caracterização de dispositivos electrocrómicos em substratos à base de celulose. Departamento de Ciência dos Materiais: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (2008).
- [58] <http://www.optics.rochester.edu/workgroups/cml/opt307/spr13/greg/Evaporation%20picutre>, consultado a 14-09-13.
- [59] <http://origin-ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S016943320800010X-gr1.jpg>, consultado a 14-09-13.
- [60] H. Fujiwara, in: Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications, Wiley, West Sussex, UK, 2007.
- [61] Fernandes, V.F.P.; Caracterização de Guia de Ondas por Elipsometria. Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 2010.
- [62] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=3755>, consultado a 15-09-13.
- [63] http://www.azom.com/work/Spectroscopic%20Ellipsometry%20With%20Very%20High%20Accuracy%20And%20Repeatability%20Based%20On%20Phase%20Modulation%20Techn_files/imag e013.jpg, consultado a 15-09-13.
- [64] <http://www.horiba.com/typo3temp/pics/e6fbcbe3b1.jpg>, consultado a 15-09-13.
- [65] <http://www.rsc.org/ej/JM/2005/b504062k/b504062k-f1.gif>, consultado a 15-09-13.
- [66] Valyukh, I.; Green, S.; Arwin, h.; Niklasson, G.A.; Wäckelgard, E.; Granqvist, C.G.; Spectroscopic ellipsometry characterization of electrochromic tungsten oxide and nickel oxide thin films made by sputter deposition. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 724–732.
- [67] Cullity, B.D.; Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
- [68] <http://preview.britannica.co.kr/spotlights/nobel/photo/obraggl001a4.gif>, consultado a 15-09-13.
- [69] <http://www.rsc.org/ej/CC/2007/b613157c/b613157c-f2.gif>, consultado a 15-09-13.
- [70] <http://myspace.aamu.edu/users/monday.mbila/soils/XRD.jpg>, consultado a 15-09-13.
- [71] Egerton, R.F.; Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM and AEM. Springer Science+Business Media, Inc., 233 Spring St., New York, NY 10013, USA, 2005, pg. 161-165.
- [72] Jacob, J.A.M.; Desenvolvimento de placas de microtitulação em papel. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (2013).
- [73] [http://www.zeiss.de/C125679B0029303C/EmbedTitelIntern/PI_0168-2010/\\$File/PI_0168-2010_dl.jpg](http://www.zeiss.de/C125679B0029303C/EmbedTitelIntern/PI_0168-2010/$File/PI_0168-2010_dl.jpg), consultado a 15-09-13.
- [74] Pyun, S.-I., Shin, H.-C., Lee, J.-W. e Go, J.-Y.; Electrochemistry of Insertion Materials for Hydrogen and Lithium. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012, pg. 20-24.

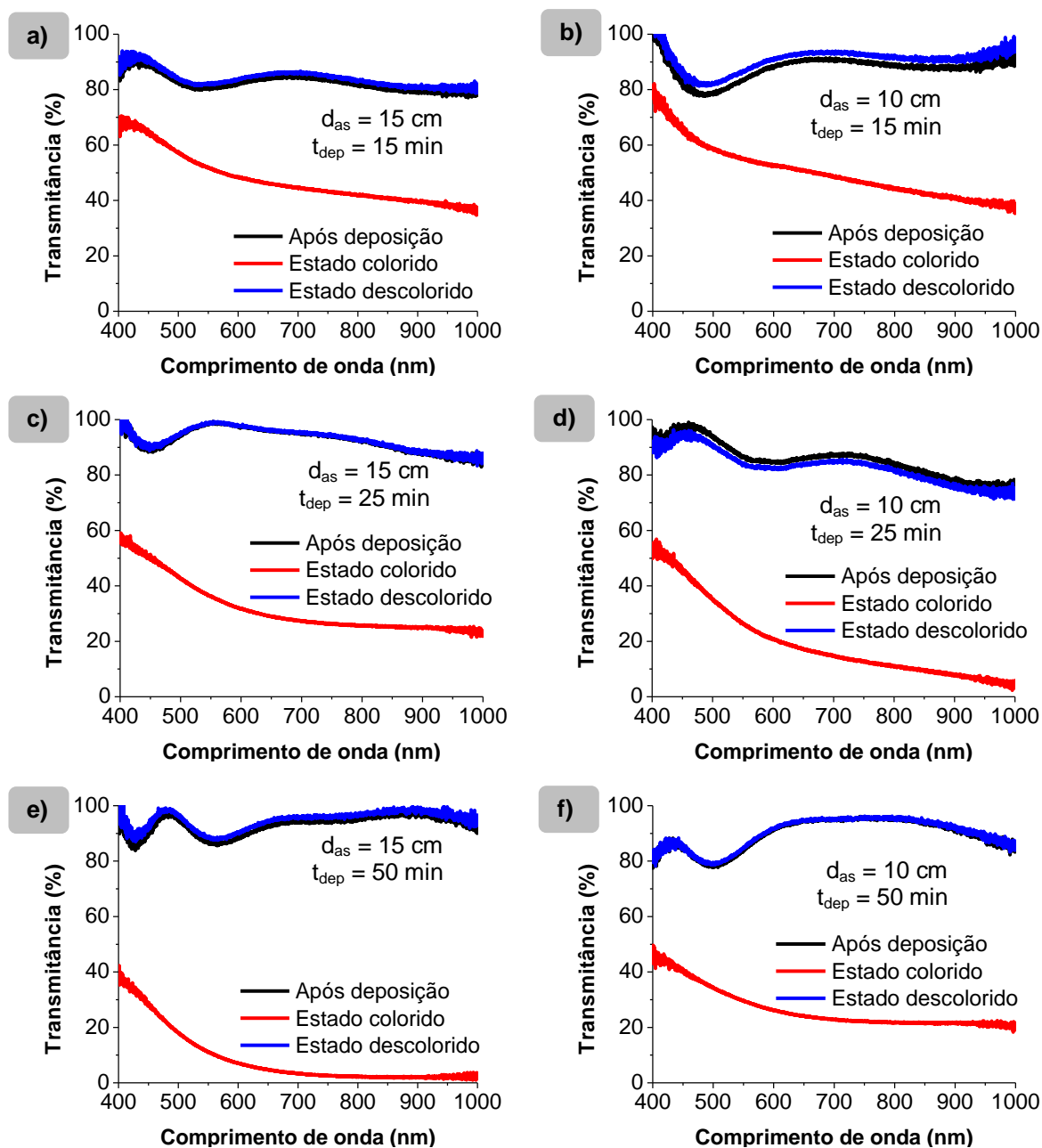
- [75] Barbosa, P.C.V.; Desenvolvimento de novos electrólitos poliméricos sólidos, Tese de doutoramento, Universidade do Minho – Escola de Ciência, 2010.
- [76] Macdonald, D.D.; Transient Techniques in Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1977, pg. 69-70.
- [77] Kharade, R.R.; Patil, K.R.; Bhosale, P.N.; Novel microwave assisted sol–gel synthesis (MW-SGS) and electrochromic performance of petal like h-WO_3 thin films. Materials Research Bulletin 47 (2012) 1787–1793.
- [78] <http://www.nature.com/srep/2013/130603/srep01936/images/srep01936-f3.jpg>, consultado a 15-09-13.
- [79] Gomes, L.I.P.; Células Solares Semi-transparentes de Silício Amorfo Micro/Nanocristalino. Departamento de Ciências dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (2009).
- [80] <http://m.eet.com/media/1092487/050401.jpg>, consultado a 15/10/13.
- [81] <http://neu.aeroweb.net/images/janis%20electrical%20probe%20station.jpg>, consultado a 15/10/13.
- [82] Rao, K.S.; Kanth, B.R.; Devi, G.S.; Mukhopadhyay; Structural and optical properties of nanocrystalline WO_3 thin films. J Mater Sci: Mater Electron (2011).
- [83] Akl, A.A.; Kamal, H.; Abdel-Hady, K.; Characterization of tungsten oxide films of different crystallinity prepared by RF sputtering. Physica B 325 (2003) 65-75.
- [84] Gullapalli, S.K.; Vernuri, R.S.; Ramana, C.V.; Structural transformation induced changes in the optical properties of nanocrystalline tungsten oxide thin films. Applied Physics Letters 96, 171903 (2010).
- [85] P.R. Bueno, P.R.; Faria, R.C.; Avellaneda, C.O.; Leite, E.R.; Bulhões, L.O.S.; Li^+ insertion into pure and doped amorphous WO_3 films. Correlations between coloration kinetics, charge and mass accumulation. Solid State Ionics 158 (2003) 415– 426.
- [86] Antonaia, A.; Polichetti, T.; Addonizio, M.L.; Aprea, S.; Minarini, C.; Rubino, A.; Structural and optical characterization of amorphous and crystalline evaporated WO_3 layers. Thin Solid Films 354 (1999) 73-81.
- [87] Granqvist, C.G.; Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2002, pg. 7.
- [88] <http://pt.wikipedia.org/wiki/FI%C3%Baor>, consultado a 17-8-13.
- [89] <http://pt.wikipedia.org/wiki/L%C3%ADtio>, consultado a 17-8-13.
- [90] http://pt.wikipedia.org/wiki/Liga%C3%A7%C3%A3o_i%C3%B4nica, consultado a 17-8-13.
- [91] Zmija, J.; Malachowski, M.J.; New organic electrochromic materials and theirs applications. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, vol. 48, issue 1, 14-23, 2011.

ANEXOS

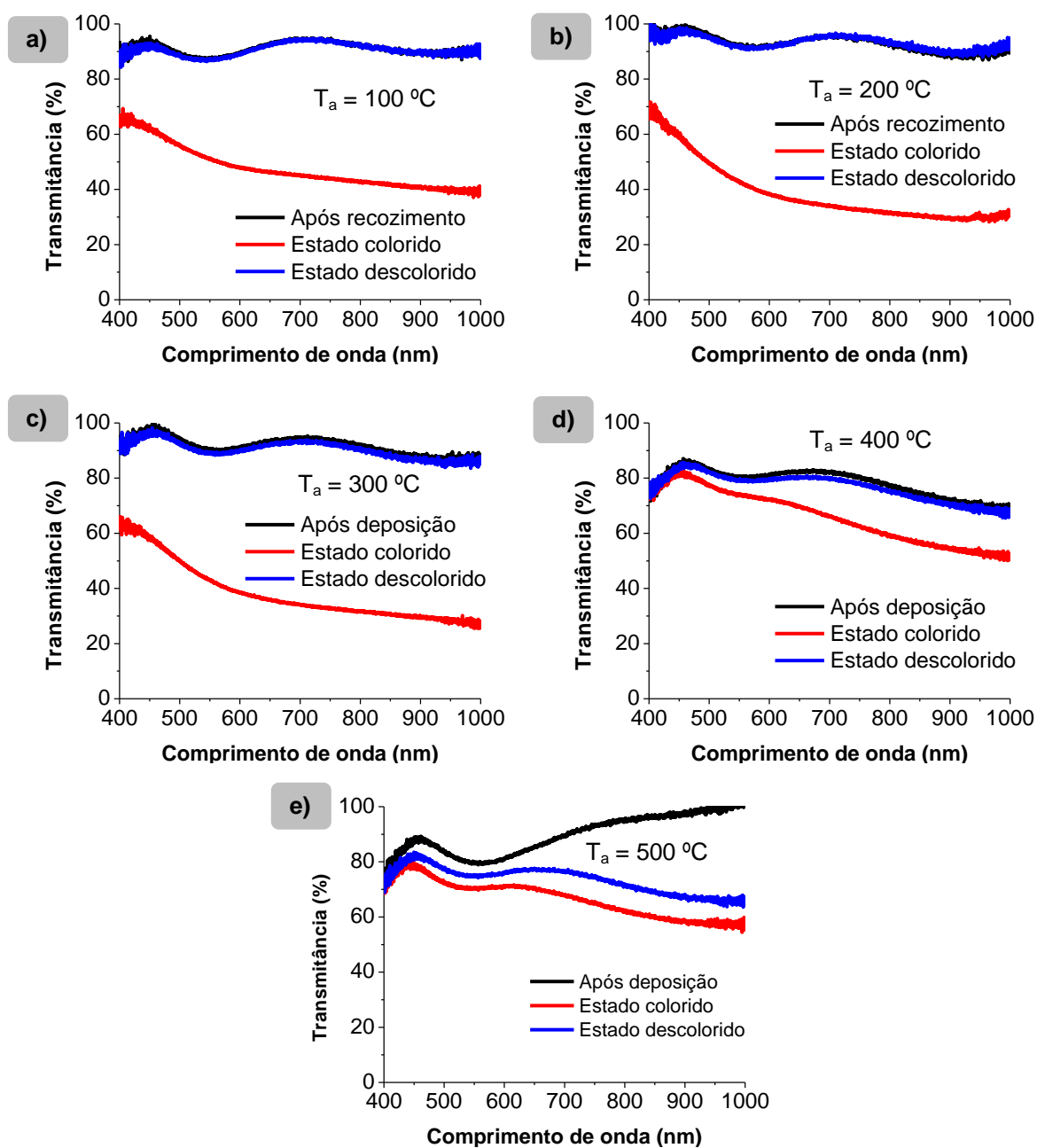
Anexo A – Espectros de transmitância dos filmes de WO_3 obtidos por ETR após deposição e nos estados colorido e descolorido: **a)** AA1; **b)** AA2; **c)** AA3; **d)** AA4.



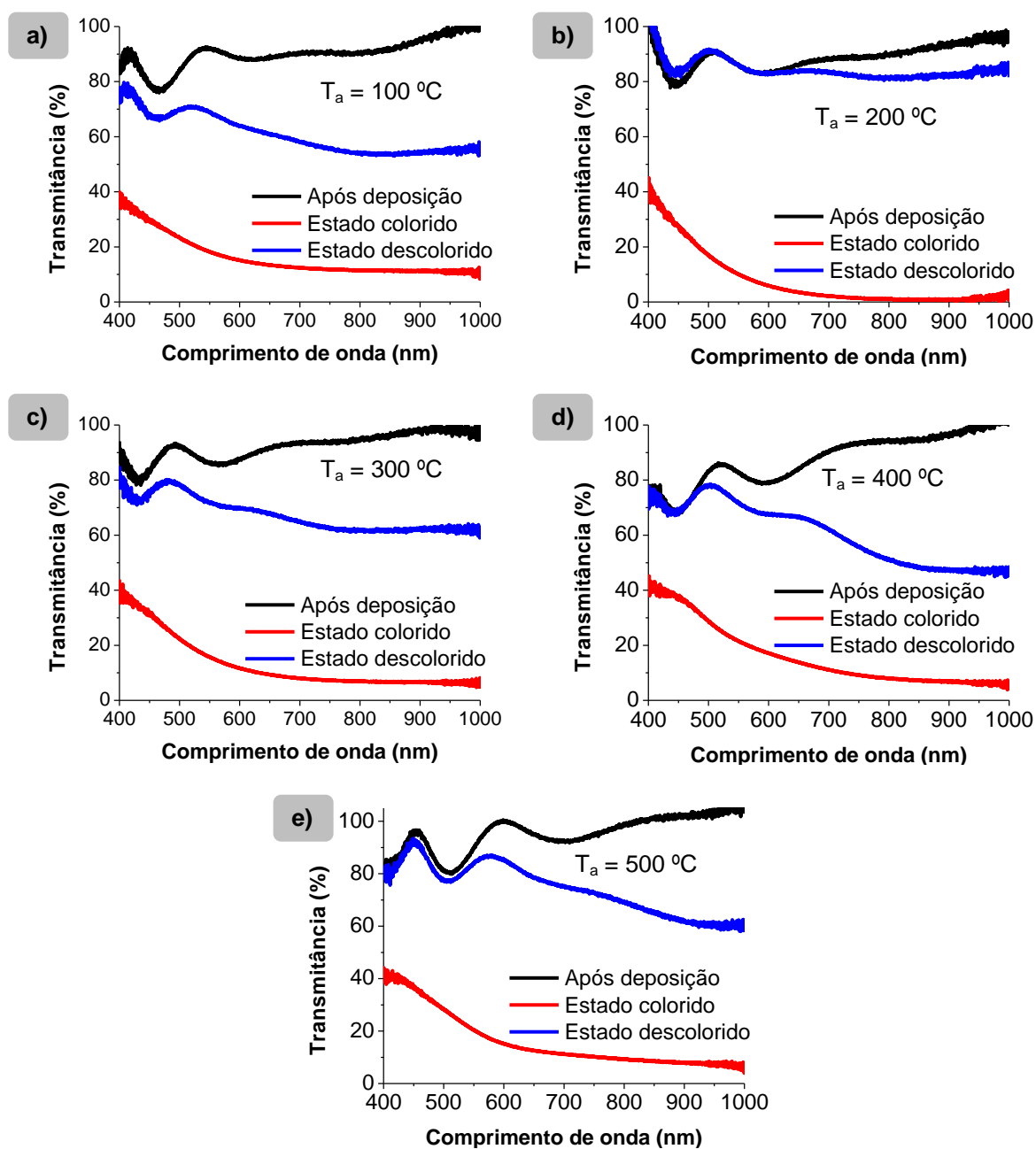
Anexo B - Espectros de transmitância após deposição e nos estados colorido e descolorido dos filmes de WO_3 processados por pulverização catódica, obtidos para diferentes tempos de deposição ($t_{\text{dep}} = 15, 25$ e 50 minutos) e distâncias entre o alvo e o substrato ($d_{\text{as}} = 10$ e 15 cm): **a)** CA1; **b)** CA4; **c)** CA2; **d)** CA5; **e)** CA3; **f)** CA6.



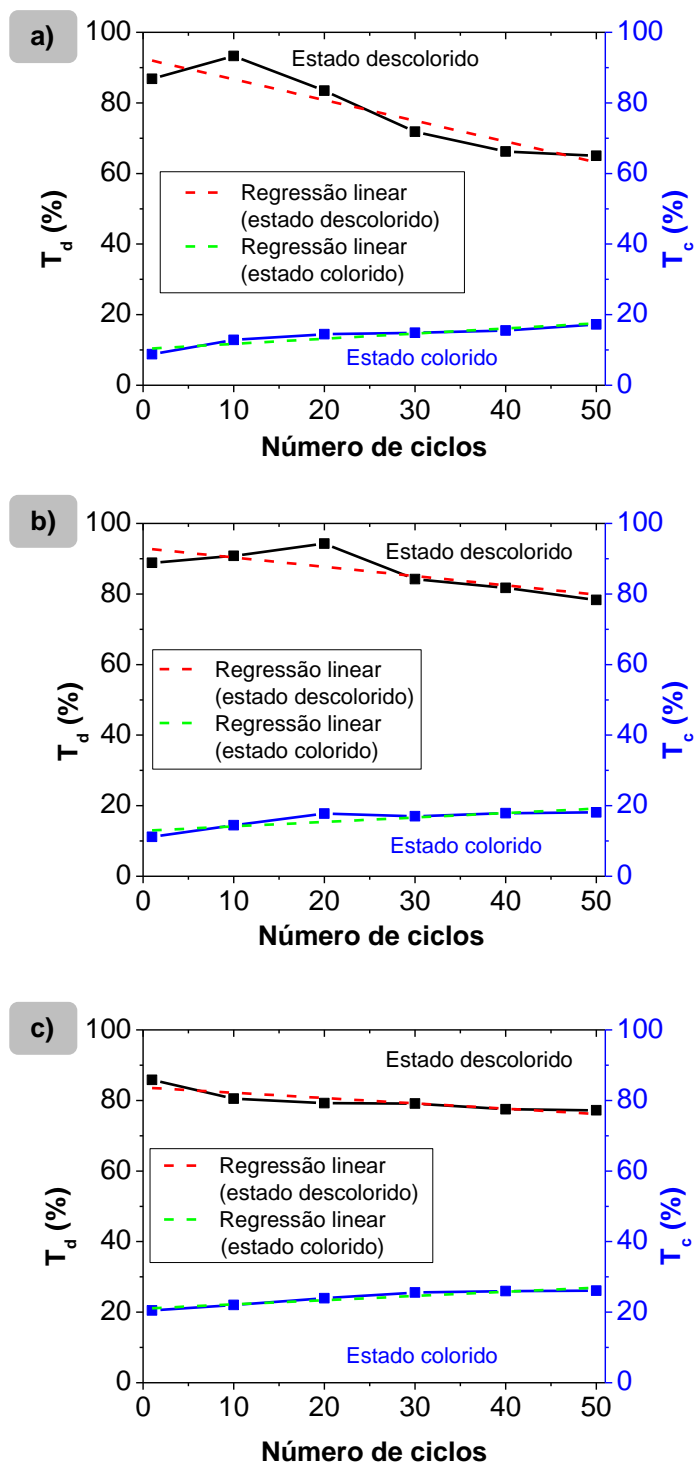
Anexo C - Espectros de transmitância dos filmes de WO_3 obtidos por pulverização após recozimento e nos estados colorido e descolorido: **a)** CA7_C100; **b)** CA8_C200; **c)** CA9_C300; **d)** CA10_C400; **e)** CA11_C500.



Anexo D - Espectros de transmitância dos filmes de WO_3 com dupla camada amorfa/ recozida obtidos por pulverização após deposição (da 2ª camada com estrutura amorfa) e nos estados colorido e descolorido: **a)** CA7_AC100; **b)** CA8_AC200; **c)** CA9_AC300; **d)** CA10_AC400; **e)** CA11_AC500.



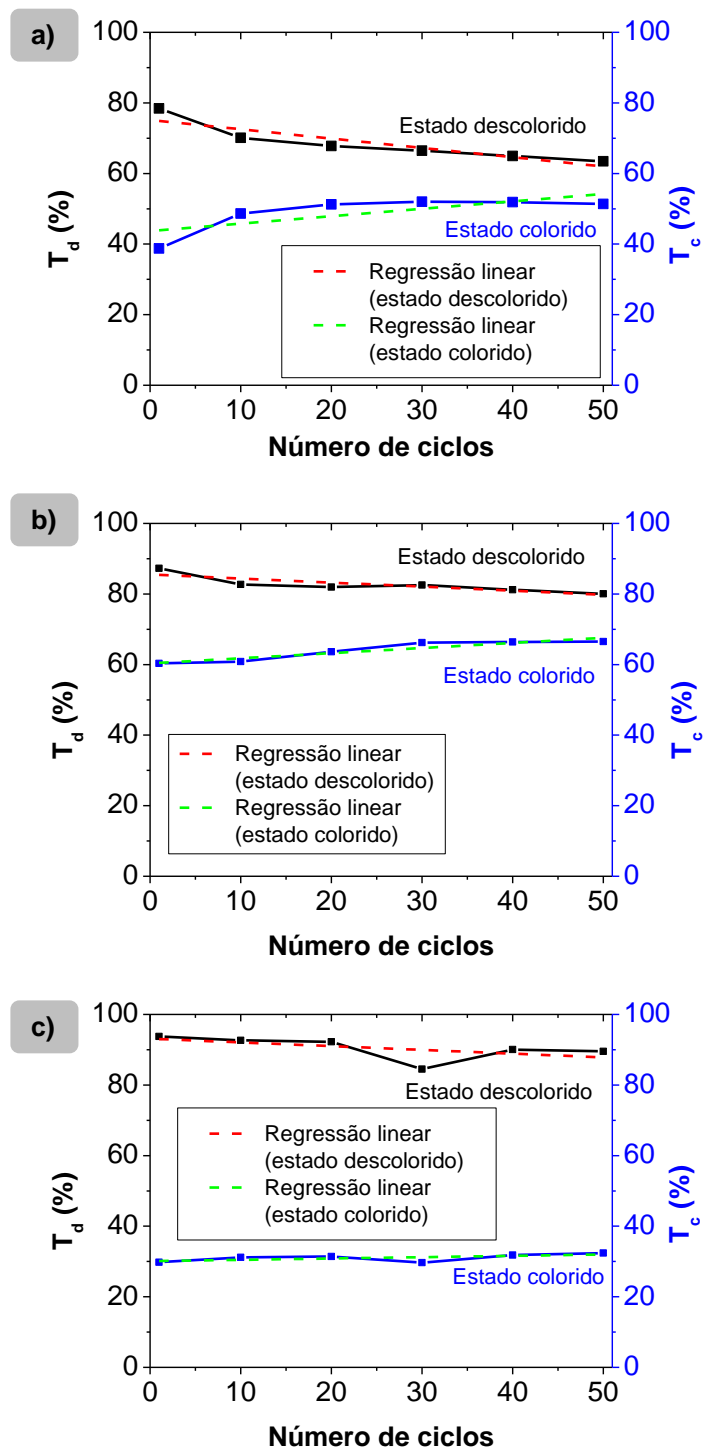
Anexo E - Variação da transmitância nos estados colorido (T_c) e descolorido (T_d) das amostras AA4 (a), CA3 (b) e CA11_AC500 (c) após sucessivos ciclos de coloração/ descoloração e regressão linear dos respectivos patamares.



Anexo F - Equação das regressões lineares obtidas nos patamares de coloração e descoloração dos filmes de WO₃ depositados por diferentes técnicas PVD.

Amostra	Equação das regressões lineares	R ²
AA4	Estado colorido: $y = 10,27754 + 0,14571x$	0,82053
	Estado descolorido: $y = 92,58008 - 0,58812x$	0,82129
CA3	Estado colorido: $y = 12,88293 + 0,12613x$	0,65376
	Estado descolorido: $y = 92,97298 - 0,26297x$	0,5686
CA11_AC500	Estado colorido: $y = 21,01272 + 0,1193x$	0,87832
	Estado descolorido: $y = 83,68888 - 0,15073x$	0,71695

Anexo G - Variação da transmitância nos estados colorido (T_c) e descolorido (T_d) das amostras AB4 (a), CB2 (b) e CE2 (c) após sucessivos ciclos de coloração/ descoloração e regressão linear dos respectivos patamares.



Anexo H - Equação das regressões lineares obtidas nos patamares de coloração e descoloração dos filmes de WO₃ pré-litiados depositados por diferentes técnicas PVD.

Amostra	Equação das regressões lineares	R ²
AB4	Estado colorido: $y = 43,7019 + 0,21021x$	0,45558
	Estado descolorido: $y = 75,16193 - 0,26391x$	0,77952
CB2	Estado colorido: $y = 60,33367 + 0,14521x$	0,85532
	Estado descolorido: $y = 85,52734 - 0,11497x$	0,6632
CE2	Estado colorido: $y = 30,09149 + 0,03784x$	0,25585
	Estado descolorido: $y = 93,12785 - 0,106x$	0,18063